I.

WEITERE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN.

II.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

ACETOPHENONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARSÈNE BRAUN

AUS ENSISHEIM I. ELS.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1899.

I.

WEITERE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN.

II.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

ACETOPHENONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ARSÈNE BRAUN

AUS ENSISHEIM I. ELS.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1899.

SEINEM LIEBEN VATER

UND DEM

ANDENKEN AN SEINE LIEBE MUTTER

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Vorliegende Arbeiten wurden im Laboratorium der städt. Chemieschule zu Mülhausen i. Els. von Ostern 1897 bis Herbst 1898 ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Direktor Dr. *E. Noelting*

und

Herrn Dr. *H. Rupe*

für ihr reges Interesse an meiner Arbeit und ihre guten Ratschläge, sowie für das Wohlwollen, welches sie mir im Verlaufe meiner Studien stets entgegengebracht haben, meinen tiefgefühlten Dank auszudrücken.

I.

WEITERE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN.

Einleitung.

Nachdem Fischer und Kuzel[1]) das Indazol und einige Homologe synthetisch erhalten hatten, beobachteten Nœlting, Witt und Grandmougin[2]) die Bildung analoger Körper beim Verkochen der Diazoverbindungen substituierter und homologer o-Toluidine. Es gelang ihnen aber nicht, das o-Toluidin selbst in das einfachste Indazol überzuführen. Grandmougin untersuchte dann noch ferner einige weitere Basen auf die Fähigkeit ihrer Diazo, beim Verkochen in Indazol überzugehen. Das Studium der sehr interessanten Reaktion wurde später noch von Lorber, Gurwitsch und Epstein fortgesetzt, welche Untersuchungen ergaben, dass die Indazolbildung in manchen Fällen eintritt, in anderen aber ausbleibt, ohne dass sich bis dahin irgend eine gesetzmässige Regel über den Einfluss substituierender Gruppen auf die Fähigkeit der Ringschliessung erkennen liess. Schon Gurwitsch hatte, um einen genaueren Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, aus der Stickstoff-Analyse des rohen Indazol-Phenol-Gemisches Schlüsse auf das quantitative Verhältnis des Verlaufs der Reaktion nach den beiden angedeuteten Richtungen zu ziehen gesucht; jedoch konnten diese Bestimmungen, wie leicht einzusehen, nur auf eine geringe Genauigkeit Anspruch machen. In eine neue Phase trat dann das Studium der Zersetzung o-methylierter Diazokörper, als Jelensperger[3]) anfing, den bei dieser Zersetzung entwickelten Stickstoff durch Arbeiten im kohlensäureerfüllten Raum zu messen. Diese Methode gestattete sofort die Bestimmung der in Phenol verwandelten Basenmenge und liess

[1]) Ann. 221, S. 280 u. ff.

[2]) Ber. XXIII, 3635 und Thèse Grandmougin, Bâle, 1891.

[3]) Jelensperger, Thèse, Bâle, 1898.

also direkt den Verlauf der Reaktion erkennen. Zugleich versuchte Jelensperger, gestützt auf frühere Beobachtungen, wonach das Verkochen der Diazo in stark mineralsaurer Lösung die Bildung von Phenol zu befördern, die Indazolbildung aber zu beeinträchtigen schien, die Ausbeute an letzterem Produkt dadurch zu heben, dass er den Einfluss der Mineralsäure durch Zugabe von Natriumacetat abstumpfte.

So kam er zu sehr interessanten Resultaten; während nämlich die Nitrogruppe in Para-Stellung zur Amidogruppe die Bildung von Indazol bei der Zersetzung des entsprechenden Diazokörpers in mineralsaurer Lösung ausschloss, erwies sich ihr Einfluss in essigsaurer Lösung als so geschwächt, dass die Darstellung der Indazole in jedem Falle ohne grosse Schwierigkeiten gelang. Ähnlich verhält sich die Nitrogruppe in Meta-Stellung; ihr in mineralsaurer Lösung weniger günstige Einfluss auf die Indazolbildung ist in essigsaurer Lösung so reduziert, dass z. B. das vicinale m-Nitro-o-toluidin 60%, das isomere, asymmetrische Nitro-toluidin sogar 79% Indazol lieferte, während dieselben Körper in mineralsaurer Lösung Ausbeuten von 10 bezw. 19% ergaben.

Das Verhalten der Methylgruppe beziehentlich ihres Einflusses auf die Indazolbildung erwies sich als das folgende. In essigsaurer Lösung nämlich wirkt die Methylgruppe in Ortho-Stellung zur Amidogruppe günstig, in Meta-Stellung weniger günstig, in Para-Stellung ungünstig auf die Indazolbildung, zeigt also merkwürdigerweise dasselbe Verhalten wie die Nitrogruppe in mineralsaurer Lösung.

Es lag nun nahe — bei der starken Erleichterung der Reaktion für gewisse Gruppen und Stellungen beim Übergang von mineralsaurer zu essigsaurer Diazolösung — zu untersuchen, ob das Operieren in mit Natriumkarbonat neutralisierter Lösung einen weiteren Vorteil biete; allein, wie sich leicht voraussehen liess, trat bei dieser Arbeitsweise die Bildung von Oxyazokörpern, Kupplungsprodukten der Indazole, Diindazolen und anderen hochmolekularen Verbindungen, welche schon in essigsaurer Lösung teilweise sich in geringerer Menge gebildet

und durch zu schwache Stickstoffentwicklung im Vergleich mit der Indazolausbeute gekennzeichnet hatten, mehr in den Vordergrund, so dass die schliessliche Ausbeute an Indazol in einzelnen Fällen wohl den Vergleich mit dem in essigsaurer Lösung erhaltenen Resultat aushielt, in anderen aber bedeutend hinter demselben zurückblieb. Daher hat Jelensperger dieses Verfahren nur vereinzelt angewendet.

Wir hielten es nun für interessant, einige Nitramine auf das Verhalten ihrer Diazo in essigsaurer und neutraler Lösung zu untersuchen, um das Studium der Indazolbildung in etwa zu vervollständigen. Auch haben wir die Versuche früherer Bearbeiter dieses Themas in schwefelsaurer Lösung wiederholt, um den Verlauf der Reaktion an Hand einer Stickstoffmessung festzustellen. Ausserdem zogen wir das gebromte o-Toluidin sowie einige seiner homologen und substituierten Derivate in den Kreis unserer Betrachtung, und verweisen wir hier nur auf die Zusammenfassung am Schluss dieser Arbeit, allwo die Resultate derselben in Kürze zusammengestellt und übersichtlich geordnet sind. An Hand unserer Untersuchungen können wir nun die von Jelensperger aufgestellten Regeln über das Verhalten der Nitrogruppe bestätigen. Was den Einfluss derselben in Ortho-Stellung angeht, wofür Jelensperger noch keine Belege hatte, so haben unsere Untersuchungen des o-Nitro-o-toluidins, des o-Nitro-p-brom-o-toluidins, des o-Nitro-m-xylidins und endlich des o-Nitro-o-xylidins gezeigt, dass er in essigsaurer Lösung ungünstig ist, während er, wie schon Jelensperger angiebt, in mineralsaurer Lösung die Indazolbildung stark befördert.

Die Nitrogruppe verhält sich also wie folgt:

in	mineralsaurer Lösung	essigsaurer Lösung
Ortho-Stellung	sehr günstig	ungünstig
Meta-Stellung	weniger günstig	günstiger
Para-Stellung	ganz ungünstig	günstig

Was den Einfluss der Methylgruppe angeht, so stimmen unsere Resultate mit den Angaben Jelenspergers[1]) überein.

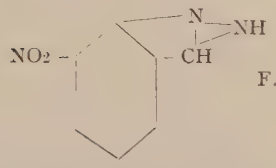
Der Eintritt der Bromgruppe in den Benzolkern scheint dagegen in allen Fällen sehr schädlich zu wirken, zumal dann, wenn nicht gleichzeitig Nitrogruppen vorhanden sind.

Es erübrigt nun noch hinzuzufügen, dass von einer näheren Untersuchung der bei der Zersetzung der Diazokörper erhaltenen hochmolekularen Kondensations- und Kupplungsprodukte in allen Fällen abgesehen wurde in Anbetracht der Umstände, dass Bamberger sich dieses Kapitel vorbehalten hat, und dass ein eingehendes Studium dieser Körper auch ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit gelegen hätte. Wir lassen also die Beschreibung der vorgenommenen Experimente hier folgen.

[1]) Jelensperger, Thèse 1898, S. 21.

Hauptteil.

1) 6-Nitro-Indazol.



F. P. 183—184°

Das Ausgangsprodukt für diese Verbindung, das benachbarte o-Nitro-o-toluidin F. P. 97° wurde, da für die beiden gleichzeitig sich bildenden Isomeren eine weiter unten zu besprechende Verwendung vorlag, durch Nitrieren des Acet-o-toluids F. P. 107° mit der 4—5-fachen Menge 86-prozentiger Salpetersäure nach Epstein[1]) erhalten. Die Trennung der drei isomeren Nitro-toluidine erfolgte ebenfalls nach Epstein[2]). Durch Verseifen des Reaktionsproduktes, wiederholtes Ausziehen des Basengemisches mit Salzsäure von verschiedener Konzentration und Destillation des unlöslichen, grösstenteils aus dem Ortho-Derivat bestehenden Rückstandes mit Wasserdampf wurde ein Produkt erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 97° schmolz, also das gesuchte o-Nitro-o-toluidin vorstellte.

Das aus dem salzsauren Auszuge durch Verdünnen mit Wasser gefällte p-Derivat diente zur Darstellung seines o-Bromderivates, während das aus den Mutterlaugen beim Neutralisieren ausfallende Meta-Derivat mit einem auf anderem Wege erhaltenen Produkte zusammen auf Dibrom-m-nitro-o-toluidin verarbeitet wurde.

[1]) Epstein, Dissertation, Basel 1896, S. 17.
[2]) » » » » S. 18 u. ff.

Überführung in das Indazol.

Lorber hatte in einer nicht veröffentlichten Arbeit das Verhalten des o-Nitrodiazotoluols in schwefelsaurer Lösung studiert und nahezu quantitative Überführung in Indazol beobachtet[1]). Wir begnügten uns infolgedessen, das Verhalten dieses Diazokörpers in essigsaurer und neutraler Lösung zu studieren. Bei allen zu beschreibenden Versuchen wurde, soweit es thunlich war, der durch die Zersetzung entwickelte Stickstoff gemessen, wobei wir arbeiteten wie Jelensperger[2]), indem wir die Luft des Apparates zunächst durch Kohlensäure vertrieben, welche aus ausgekochtem Marmor entwickelt wurde.

Bei den Versuchen in neutraler Lösung musste ausserdem das Natriumkarbonat, in ausgekochtem Wasser aufgelöst, der mineralsauren Diazolösung tropfenweise zugefügt werden und zwar, nachdem schon die Luft des Apparates durch Kohlendioxyd ersetzt war. Dabei wurde das Rohr des Tropftrichters beim Vertreiben der Luft mit obenerwähnter Sodalösung gefüllt. Dies musste geschehen, weil die meisten Diazolösungen beim Versetzen mit Soda unter Stickstoff-Entwicklung Niederschläge abscheiden und sich dieser Stickstoff sonst der Messung entzogen haben würde.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. bei 97° schmelzendes o-Nitro-o-toluidin wurden in 20 gr. Schwefelsäure und 30 gr. Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen unter der Pumpe fügt man allmählich 6,6 cm^3 einer $^2/_1$ n-Natriumnitrit-Lösung hinzu, wobei die anfangs dunkelgelbe Lösung unter Bildung der Diazoverbindung hellgelb wird. Zur klaren Diazolösung fügt man nun noch 400 cm^3 Wasser und ca. 80 gr. festes Natriumacetat und vertreibt die Luft durch Kohlendioxyd. Hierauf erwärmt man ganz langsam auf

[1]) Jelensperger, Thèse 1898, S. 15; Gurwitsch, Dissertation 1895. S. 10.

[2]) Jelensperger, Thèse 1898, S. 40.

dem Wasserbade; nach und nach scheidet sich unter Stickstoff-Entwicklung ein bräunlicher Niederschlag aus, der stetig zunimmt. Nach etwa 2 Stunden erhitzt man zum Sieden, wobei man die Kohlensäurezufuhr unterbricht und alles Gas durch den Wasserdampf vertreibt.

Der entwickelte Stickstoff misst bei 14° und 744,5 mm 57,4 cm^3, entspricht also 17,95 % der angewandten Base, welche in Phenol verwandelt wurden.

Man filtriert heiss. Der rotbraune Filterrückstand wiegt 0,3 gr. und schmilzt bei 190° unter teilweiser Verkohlung. Er besteht zweifelsohne aus dem p-Oxyazokörper und wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten eine reichliche Menge gelber Kryställchen ab, welche abgesaugt werden. Getrocknet schmelzen dieselben bei 180° und wiegen 1,2 gr. Sie stellen das Indazol in unreinem Zustande dar. Die Mutterlauge wird mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wiegt 0,6 gr.; er wird in wenig Alkohol gelöst, Natronlauge und Wasser hinzugefügt, dann der Alkohol verjagt und Kohlendioxyd eingeleitet. Man erhält 0,1 gr. eines bei 180° schmelzenden Niederschlages, welcher also Indazol ist. Das Filtrat giebt mit weiteren Mengen Kohlendioxyd keinen Niederschlag mehr, ist also frei von Indazol.

Ausbeute: Indazol 1,3 gr. = 60,5 % der Base, während — der Stickstoff-Bestimmung zufolge — unter Annahme der Bildung eines p-Oxyazokörpers als Nebenprodukt ca. 64 % der Base in Indazol verwandelt worden sind. Freies Nitrocresol konnte nicht isoliert werden.

Das Indazol schmilzt, einmal aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 182—183°. Bei nochmaligem Krystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 183—184° und bleibt dann konstant.

2) 2 gr. der Base werden in 15 gr. Schwefelsäure und 10 gr. Wasser in der Wärme gelöst, hierauf abgekühlt, wobei die Masse zu einem weissen Krystallbrei des Sulfates erstarrt; man fügt rasch unter Umschütteln 100 cm^3 Wasser hinzu; die

Base scheidet sich als gelbe, feine, voluminöse Masse aus und geht beim Zutropfenlassen von 6,6 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit im Verlaufe einer halben Stunde vollständig als Diazosulfat in Lösung. Die klare Diazolösung wird mit 60 gr. Natriumacetat versetzt und auf $^3/_4$ l verdünnt; man vertreibt die Luft durch Kohlendioxyd und wärmt auf dem Wasserbade allmählich an. Der am Ende des Versuchs entwickelte Stickstoff misst bei 18° und 742,6 mm. 39 cm^3, entspricht also 11,95 % der Base.

Man filtriert heiss; der rotbraune Filterrückstand wiegt 0,3 gr. und verkohlt bei 190°. Das beim Erkalten ausgeschiedene Indazol wiegt 1,3 gr. und schmilzt bei 178—180°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr. und ist halbschmierig. Durch die unter 1) angegebene Behandlung desselben erhält man noch 0,05 gr. eines grau-gelben, bei 180° schmelzenden Indazolniederschlages.

Ausbeute: Indazol 1,35 gr. = 63 % der Base,
Oxyazokörper 24 % » »

3) 2 gr. der Base werden in 12 gr. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und dann abgekühlt und allmählich 100 gr. Wasser zugegeben, wobei sich zuerst das Sulfat und dann die freie Base in fein verteiltem Zustande abscheidet. Man diazotiert mit 6,6 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit und filtriert von etwas ungelöster Base ab. Man verdünnt auf ca. $^3/_4$ l. und fügt 50 gr. Natriumacetat hinzu; hierauf verfährt man wie bei 2). Der entwickelte Stickstoff beträgt bei 15° und 740 mm. 46,5 cm^3, entspricht also 14,4 % der Base.

Der rote Filterrückstand wiegt 0,23 gr. und verkohlt bei 200°. Das Indazol wiegt 1,45 gr. und schmilzt bei 180°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr. und ist schmierig. Wie bei 1) behandelt gibt er einen bei 180° schmelzenden Indazolniederschlag im Gewicht von 0,1 gr.

Ausbeute: Indazol 1,55 gr. = 72 % der Base.

B. In neutraler Lösung.

2 gr. o-Nitro-o-toluidin werden in 10 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 5 gr. Wasser gelöst und dann abgekühlt. Der entstandene Sulfatbrei wird mit 150 gr. Wasser versetzt und durch 6,6 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Ein kleiner Rest der Base löst sich nicht. Man filtriert und verdünnt auf $^1/_2$ l.; nach Vertreibung der Luft durch Kohlensäure lässt man eine Lösung von 30 gr. Soda in 150 gr. ausgekochtem Wasser hinzutropfen. Die Flüssigkeit trübt sich bald und scheidet nach und nach einen gelben Niederschlag ab, der beim Anwärmen auf dem Wasserbade immer dunkler und zuletzt rotbraun wird. Der entwickelte Stickstoff misst bei 13° und 725,4 mm. 53 cm^3 = 15,95% der Base.

Die verkochte Flüssigkeit wird mit ca. 20 cm^3 konzentrierter Natronlauge versetzt und filtriert. Der rotbraune Filterrückstand wiegt 0,15 gr. und schmilzt über 210°. Das Filtrat gibt beim Ansäuern einen graubraunen Niederschlag von F. P. 170° und von einem Gewichte von 1,43 gr. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0 25 gr. und wird wie bei 1) behandelt; Kohlensäure fällt aus seiner alkalischen Lösung 0,1 gr. eines bei 183—184° schmelzenden Indazolniederschlages.

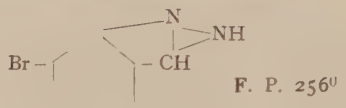
Ausbeute: Indazol 1,53 gr. = 71,5% der Base.

Das 6-Nitro-Indazol bildet gelbe Krystalle vom F. P. 183—184°, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und den üblichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser. In Alkalien löst es sich mit gelbbrauner bis tiefroter Farbe je nach der Verdünnung. Es besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Nitro-Indazole. Mit Wasserdampf ist es nur wenig flüchtig.

Bei der Stickstoff-Bestimmung ergaben 0,2039 gr. Substanz bei 16,5° und 741 mm. 46,2 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_5 N_3 O_2$:
25,68% N.	25,76% N.

2) 4-Nitro-6-Brom-Indazol.



F. P. 256°

NO_2

Das Ausgangsprodukt für diese Verbindung, das p-Nitro-o-brom-o-toluidin, wurde durch Bromieren des p-Nitro-o-toluidins F. P. 127—128°, welches nach Epstein erhalten worden war (s. S. 11), dargestellt.

Die Überführung in das Indazol

wurde in essigsaurer und neutraler Lösung vorgenommen.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. p-Nitro-o-brom-o-toluidin wurden in 20 gr. Schwefelsäure und 5 gr. Wasser gelöst und 110 gr. Wasser hinzugegeben, wobei sich die Base fein verteilt abscheidet; dann gibt man allmählich 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit hinzu. Die Base löst sich auch im Verlaufe einer Stunde und auf Zusatz von 4 weiteren cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit nicht ganz auf. Man filtriert daher, gibt noch 200 cm^3 Wasser hinzu und wärmt langsam an. Die Stickstoff-Bestimmung unterblieb, da sie wegen des überschüssigen Nitrits doch nicht zuverlässig sein konnte. Die nicht diazotierte Base wog ca. 0,1 gr. Beim Anwärmen bildet sich ein roter Niederschlag. Die verkochte Flüssigkeit wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; das Bromnitro-o-cresol geht in weissen, mikroskopischen Kryställchen über; das Destillat wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr. und ist teilweise ein bald erstarrendes Öl, teilweise besteht er aus schönen hellgelben, sublimierten Nädelchen.

Der Destillationsrückstand wird erkalten gelassen und etwa 50 cm^3 konzentrierter Natronlauge hinzugefügt und schwach angewärmt und dann filtriert. Das tiefrote Filtrat gibt beim Ansäuern einen hellbraunen Niederschlag. Der dunkelbraune Filterrückstand wiegt 0,23 gr. und schmilzt um 230°. Das beim Ansäuern ausgefallene Produkt wiegt 1,5 gr. und schmilzt um 250°. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert. Der ätherische Rückstand gibt, wie gewöhnlich behandelt, 0,25 gr. eines gelben, bei 246° schmelzenden Indazolniederschlages.

Ausbeute: Indazol 1,75 gr. = 88% der Base
Cresol 0,1 gr. = 5,2% » »
Nebenprodukt ca. 7% » »

2) 1 gr. der Base wird in 35 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und abgekühlt. Hierauf diazotiert man mit 2,16 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, welche auf ca. 20 cm^3 verdünnt worden waren. Zur Diazolösung fügt man dann ca. 500 cm^3 Wasser und 110 gr. Natriumacetat und vertreibt die Luft durch Kohlendioxyd. Beim Anwärmen scheidet sich bald ein gelber Niederschlag aus, welcher stetig zunimmt, während das Erwärmen allmählich bis zum Sieden gesteigert wird.

Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 16° und 735,4 mm. 9,1 cm^3, entspricht also 8,5% der Base.

Man filtriert heiss, und da der hellbraune Rückstand an Alkali noch Indazol abgibt, so wird er mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und wieder filtriert. Es hinterbleibt nur ein geringer, unwägbarer Rückstand. Das Filtrat gibt beim Ansäuern einen schwachen, milchigen Niederschlag, der mit dem aus dem heissen ersten Filtrat beim Erkalten abgeschiedenen Indazol zusammen abgesaugt wird. Das so erhaltene Indazol wiegt 0,82 gr. und schmilzt bei 253°. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,05 gr. und wird vernachlässigt. Nehmen wir bei der relativ grossen Menge an gebildetem Indazol die Hälfte des ätherischen Rückstandes als Indazol an, so ist die

Ausbeute: Indazol 0,845 gr. = 81 % der Base
Cresol = 8,5 % » »

3) 2 gr. der Base werden in 37 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und zur kalten Lösung 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, welche auf ca. 20 cm^3 verdünnt worden waren, auf einmal hinzugefügt. Es scheidet sich eine geringe Menge nicht diazotierter Base aus, von der abfiltriert wird. Zur Lösung fügt man 300 cm^3 Wasser und 130 gr. Natriumacetat hinzu und verfährt im weiteren wie bei 2).

Die ungelöste Base wiegt 0,12 gr., und der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 13° und 732,7 mm. 13,2 cm^3 = 6,6 % der Base.

Die verkochte Diazolösung, welche einen hellbraunen Niederschlag enthält, wird in Anbetracht der geringen Menge gebildeten Nebenproduktes einfach abgekühlt und kalt filtriert. Der Filterrückstand wiegt 1,7 gr. und schmilzt bei 250—252°, ist also ziemlich reines Indazol. Das Filtrat wird ausgeäthert; der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr. Nehmen wir wieder die Hälfte als Indazol an, so ist die Ausbeute:

Indazol 1,75 gr. = 88,8 % der Base
Cresol = 6,6 % » »

Das Indazol schmilzt, einmal aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 256—257°, ist also mit dem Epstein'schen identisch, dessen Eigenschaften es auch besitzt.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab für 0,1786 gr. Substanz bei 17½° und 740,5 mm. 27,9 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_4 Br N_3 O_2$:
17,61 % N.	17,35 % N.

B. In neutraler Lösung.

1) 2 gr. p-Nitro-o-brom-o-toluidin werden in 30 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und mit 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, die auf etwa 20 cm^3 verdünnt worden waren, diazotiert.

Es scheidet sich eine geringe Menge Base aus; man filtriert und fügt 200 gr. Wasser zur Diazolösung, welche hierauf mit einer Lösung von 110 gr. Soda in 200 gr. Wasser versetzt wird, wobei sofort ein hellgelber Niederschlag (Diazobase) entsteht. Derselbe färbt sich beim allmählichen Anwärmen immer dunkler und sintert beim Sieden zu einer schwarzen, glänzenden, porösen Masse zusammen. Man fügt ca. 50 cm^3 konzentrierte Natronlauge zur Flüssigkeit, lässt erkalten und filtriert. Der Filterrückstand wiegt 1,1 gr., ist schwarzbraun und kohlig und schmilzt bei 215°, aber nicht scharf. Das Filtrat gibt beim Ansäuern einen rötlichen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und auf dem Wasserbade getrocknet wird, wobei er zu einer schwarz glänzenden, porösen Masse zusammenschmilzt, ähnlich dem in Alkalien löslichen Rückstand. Er schmilzt bei 115—120° und wiegt 0,45 gr. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr.; seine alkalische Lösung scheidet beim Einleiten von Kohlensäure einen unwägbaren Niederschlag aus, der möglicherweise Indazol ist.

Ein Versuch, aus dem alkalischen Auszug der Produkte dieser Reaktion Indazol mit Kohlensäure abzuscheiden, verlief resultatlos; dasselbe scheint sich also unter diesen Bedingungen gar nicht oder doch nur spurenweise zu bilden.

2) 2 gr. der Base werden in 30 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und wie eben diazotiert. Zur Diazolösung fügt man 100 gr. Wasser und eine Lösung von 88 gr. Soda in 200 gr. Wasser. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Anwärmen verhält, wie eben beschrieben wurde. Man filtriert heiss. Der Filterrückstand wiegt 1,2 gr. und schmilzt um 150°. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich eine weitere Menge eines braunroten Niederschlages aus, welcher getrocknet 0,15 gr. wiegt und bei 105—110° schmilzt. Die filtrierte Lösung wird ausgeäthert. Der Rückstand wiegt 0,3 gr.; seine alkalische Lösung gibt mit

Kohlensäure einen grauen Niederschlag, der ca. 0,05 gr. wiegt und bei 220° schmilzt, also möglicherweise Indazol enthält.

3) 2 gr. der Base werden in 35 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und mit 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Ein Teil der Base diazotiert sich nicht. Man filtriert deshalb, fügt zur klaren Diazolösung 100 gr. Wasser und vertreibt die Luft durch Kohlensäure. Hierauf lässt man aus einem Scheidetrichter, dessen Rohr vorher mit ausgekochtem Wasser gefüllt worden war, allmählich eine Lösung von 105 gr. Soda in 200 gr. ausgekochtem Wasser zutropfen, wobei man den Hahn des Kipp'schen Apparates schliesst. Ist die Sodalösung beinahe vollständig zugetropft, so leitet man wieder Kohlendioxyd ein, da ein etwaiger Überschuss von Natriumkarbonat durch Bildung von Natriumbikarbonat eine Resorption des Alkalis aus dem Absorptionsapparat zur Folge haben könnte.

Die nicht diazotierte Base wiegt ca. 0,1 gr.

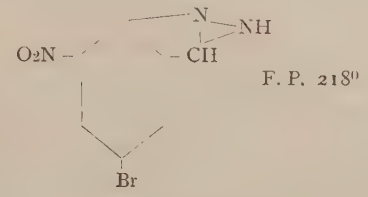
Nun erwärmt man langsam auf dem Wasserbade und nach etwa einer Stunde zum Sieden. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 12° und 740 mm. 87 cm^3 = 43,63% der Base.

Die verkochte Flüssigkeit wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das Phenol übergeht und mit Äther ausgezogen wird. Der ätherische Phenolrückstand wiegt etwas weniger als 0,1 gr. Es kann also lange nicht das Phenol isoliert werden, welches dem entwickelten Stickstoff entsprechen würde.

Der Destillationsrückstand wird heiss filtriert. Der tiefbraune, poröse Filterrückstand wiegt 1,15 gr. und schmilzt um 145° unter Zersetzung. Er ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und wird in einem Gemisch aus 2 Tl. Alkohol und 1 Tl. Benzol gelöst und mit Ligroïn als braunes Pulver gefällt, welches bei 240° verkohlt. Das heisse Filtrat, welches das gebildete Indazol enthalten muss, trübt sich in der Kälte,

ohne aber einen filtrierbaren Niederschlag abzuscheiden. Man äthert aus. Der ätherische Rückstand, der das Indazol enthalten könnte, wiegt 0,28 gr. Seine alkalische Lösung gibt mit Kohlensäure nur eine Trübung, d. h. es bilden sich nur Spuren Indazol.

3) 4-Brom-6-Nitro-Indazol.



F. P. 218°

Das p-Brom-o-nitro-o-toluidin, welches als Ausgangsprodukt für die folgende Versuchsreihe diente, wurde durch Bromieren von Acet-o-toluid in Eisessig, Nitrieren des erhaltenen Acet-p-brom-o-toluids in 98-prozentiger Salpetersäure und Verseifen des erhaltenen Nitroproduktes mittels konzentrierter Schwefelsäure nach Epstein[1]) dargestellt.

Die Überführung in das Indazol

geschah auch hier nur in essigsaurer und neutraler Lösung, da Epstein das Verhalten des p-Brom-o-nitro-diazo-toluols in schwefelsaurer Lösung schon untersucht hatte.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. bei 141° schmelzendes p-Brom-o-nitro-o-toluidin werden in 15 gr. Wasser und 35 gr. Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen unter der Pumpe mit 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, denen zur Verdünnung ca. 20 cm^3 Wasser zugesetzt worden waren, diazotiert, was ganz glatt vor sich geht. Man fügt zur Diazolösung noch 150 gr. Wasser und 120 gr. Natriumacetat und vertreibt

[1]) Epstein, Dissertation, S. 15 und 16.

die Luft durch Kohlendioxyd. Beim allmählichen Anwärmen bildet sich nach und nach ein goldgelber Niederschlag, während die Stickstoff-Entwicklung sehr mässig ist. Der am Ende des Versuches abgeschiedene Stickstoff misst bei 11° und 745,4 mm. 26,2 cm^3, was 12,6% in Cresol verwandelter Base entspricht.

Man lässt das Reaktionsprodukt erkalten und filtriert von dem voluminösen Indazolniederschlag ab. Derselbe wiegt getrocknet 1,84 gr. und schmilzt bei 213—214°, ist also schon ziemlich rein. Die Mutterlauge, welche die geringe Menge des gebildeten Cresols und daneben etwas Indazol enthält, wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr.. ist dunkelbraun und etwas schmierig. Nehmen wir an, er enthalte noch 0,05 gr. Indazol, so ist die Ausbeute:

Indazol 1,89 gr. = 90% der Base
Cresol = 10% » »

2) 2 gr. der Base werden unter denselben Verhältnissen wie bei 1) diazotiert, wobei diesmal ein geringer Rest der Base unverändert bleibt. Man filtriert daher und gibt 200 gr. Wasser und 120 gr. Natriumacetat hinzu; im übrigen verfährt man wie unter 1). Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 15° und 743,5 mm. 25,5 cm^3 = 12% der Base.

Das abfiltrierte Indazol wiegt 1,82 gr., der ätherische Rückstand des Mutterlaugenauszuges 0,1 gr., und derselbe verhält sich wie oben.

Ausbeute: Indazol 1,87 gr. = 89% der Base
Cresol = 11% » »

Das erhaltene Indazol schmilzt, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, konstant bei 218°, ist also mit dem Epstein'schen identisch, was auch die Stickstoff-Bestimmung bestätigte: 0,1689 gr. Substanz gaben nämlich bei 19° und 739 mm. 26 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_4 N_3 O_2 Br.$:
17,29% N.	17,35% N.

B. In neutraler Lösung.

1) 2 gr. der Base werden in 15 gr. Wasser und 35 gr. Schwefelsäure gelöst und mit 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, welche auf ca. 15 cm^3 verdünnt worden waren, diazotiert. Ein Teil der Base diazotiert sich nicht (0,1 gr.); man filtriert und fügt 150 gr. Wasser und ferner eine Lösung von 105 gr. Soda in 100 gr. Wasser zur klaren Diazolösung. Es entsteht sofort ein goldgelber Niederschlag (Diazobase?) in reichlicher Menge; derselbe wird beim Anwärmen allmählich schwarzbraun. Nach einer halben Stunde ist aller Diazo zersetzt, und man erhitzt zum Sieden, um heiss zu filtrieren. Das Filtrat ist grünlichgelb und scheidet beim Erkalten einen schwachen, gelben Niederschlag ab, der getrocknet graubraun ist und bei 200 bis 205° schmilzt. Derselbe enthält möglicherweise Indazol, stellte aber leider eine unwägbar geringe Menge dar. Der Filterrückstand wiegt 1 gr., ist braunschwarz und schmilzt von 160 bis 175°. Die Mutterlauge wird ausgeäthert.

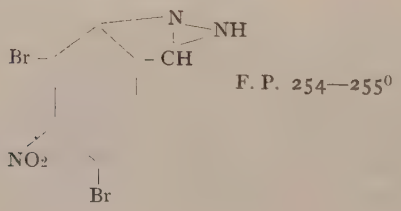
Die bei der Operation erhaltenen Produkte fester Natur werden vereinigt und mit 20 cm^3 konzentrierter Natronlauge und 100 gr. Wasser gekocht und filtriert. Man erhält einen schwarzen Rückstand, welcher 0,6 gr. wiegt und bei 270° noch nicht schmilzt, und eine tiefbraune Lösung, zu welcher die alkalische Lösung des 0,4 gr. wiegenden ätherischen Mutterlaugenrückstandes hinzugefügt wird. Diese Lösung wird der Einwirkung von Kohlensäure unterworfen, wobei ein roter Niederschlag entsteht, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat gibt beim Ansäuern eine schwache Trübung; es wird ausgeäthert. Der rote Niederschlag wiegt 0,75 gr. und schmilzt über 230°, ist also kein Indazol; er wird nicht weiter berücksichtigt. Der ätherische Rückstand ist braunschwarz und schmierig; er wiegt 0,2 gr. Es bildet sich also kein Indazol.

2) 2. gr. der Base werden in 25 gr. Schwefelsäure und 30 gr. Wasser gelöst und mit 4,32 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit versetzt; 0,25 gr. der Base diazotieren sich nicht. Man filtriert, fügt 150 gr. Wasser hinzu und vertreibt die Luft durch Kohlendioxyd. Dann lässt man eine Lösung von 88 gr. Soda in 150 gr. ausgekochtem Wasser hinzutropfen, wobei sich bald ein goldgelber Niederschlag abscheidet, ohne dass die Stickstoff-Entwicklung beginnt. Dann wärmt man an und erhitzt zuletzt zum Sieden. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 13° und 740,5 mm. 81,5 cm^3 = 44,3 % der Base.

Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert. Das Phenol geht in einer gelblichen Lösung über und wird mit Äther ausgezogen. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr., entspricht also lange nicht dem entwickelten Stickstoff. Der Destillationsrückstand wird heiss filtriert. Der Filterrückstand wiegt 1 gr. Das erkaltete Filtrat wird ausgeäthert und gibt 0,4 gr. eines Rückstandes, der das etwa gebildete Indazol enthält. Seine filtrierte alkalische Lösung gibt durch Einwirkung von Kohlensäure einen hellgelben Niederschlag vom F. P. 195° und einem Gewichte von 0,09 gr, der also möglicherweise Indazol ist.

Ausbeute: Indazol 0,09 gr. = 4,8 % der Base
Cresol 0,1 gr. = 5,65 % » »
Nebenprodukt ca. 90 % » »

4) Dibrom-5-Nitro-Indazol.



Zur Darstellung des Ausgangsproduktes diente das m-Nitro-o-toluidin vom F. P. 107°, welches einerseits neben dem p- und o-Nitro-o-toluidin bei der Nitrierung des Acet-o-toluids (s. S. 11) erhalten worden war, und anderseits durch Nitrieren von o-Toluidin in schwefelsaurer Lösung bereitet wurde [1]).

Darstellung des Dibrom-m-nitro-o-toluidins.

30 gr. m-Nitro-o-toluidin vom F. P. 107° wurden in 200 gr. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 63 gr. Brom in 50 gr. Eisessig unter Umrühren nach und nach versetzt. Die Masse wird bald dickflüssig unter Ausscheidung eines hellgelben Niederschlages; dann färbt sich die Flüssigkeit allmählich immer dunkler, indem sich gleichzeitig der hellgelbe Niederschlag langsam wieder löst infolge der schwachen Erwärmung, welche die Bromierung verursacht. Am Ende der Operation ist die Flüssigkeit klar und tiefbraun. Man lässt eine Stunde stehen, wobei sich wieder ein hellgelber Niederschlag abscheidet; alsdann giesst man in Wasser, filtriert, wäscht und krystallisiert aus Alkohol um. Das reine Produkt schmilzt konstant bei 104—105°.

Das Dibrom-m-nitro-o-toluidin bidet grosse, gelbe Prismen oder Tafeln, welche in Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Eine ausgeführte Brom-Bestimmung gab ein gutes Resultat. 0,1820 gr. Substanz gaben 0,2205 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet:
51,64% Br.	51,61% Br.

Überführung in das Indazol.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. bei 104—105° schmelzendes Dibrom-m-nitro-o-toluidin werden in 50 gr. Wasser und 50 gr. Schwefelsäure gelöst, wozu sehr lange Zeit und starkes Erwärmen erforder-

1) Nœlting und Collin, Ber. XVII. — 265, 268.

lich ist. Der beim Abkühlen gebildete weisse Sulfatbrei wird mit 3,22 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit versetzt, wobei sich alles bis auf einen geringen, unwägbaren Rest löst; man filtriert und verdünnt auf ca. 200 cm^3. Man wärmt langsam im Kohlensäurestrom an; es bildet sich bald ein schöner gelber Niederschlag, der bis zum Verkochen stetig zunimmt, ohne die Farbe zu verändern. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 22° und 743 mm. 5,8 cm^3, entspricht also 3,55 % der Base; danach ist die Ausbeute an Indazol sozusagen quantitativ.

2) 2 gr. der Base werden in 40 gr. Schwefelsäure und 30 gr. Wasser gelöst, was leichter von statten geht als bei 1). Beim Abkühlen entsteht wieder der weisse Sulfatbrei, der sich beim Hinzufügen von 3,22 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit in eine klare Diazolösung verwandelt. Man verfährt im übrigen wie bei 1). Nach $3^1/_2$ Stunden ist der Versuch beendet. Der entwickelte Stickstoff misst bei 21° und 741 mm. 7,7 cm^3 = 4,7 % der Base.

Die Produkte beider Versuche werden kalt filtriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Der rötlich-gelbe Filterrückstand wiegt 3,3 gr. und schmilzt bei 248°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr., ist schmierig und wird nicht mehr berücksichtigt.

Ausbeute an Indazol nahezu quantitativ.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. der Base werden in 40 gr. Schwefelsäure und 30 gr. Wasser gelöst und wie eben diazotiert. Die von einem geringen Rest nicht diazotierter Base abfiltrierte Diazolösung wird auf 400 cm^3 verdünnt und 110 gr. Natriumacetat hinzugegeben. Man erwärmt zunächst langsam und zuletzt zum Sieden. Der entwickelte Stickstoff misst bei 21° und 742 mm. 16,1 cm^3 = 9,9 % der Base.

2) 3 gr. der Base werden in 60 gr. Schwefelsäure und 45 gr. Wasser gelöst und mit 4,83 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit

diazotiert. Die Diazolösung wird auf $^1/_2$ l. verdünnt und mit 165 gr. essigsaurem Natrium versetzt; es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, dessen Volumen sich beim Anwärmen zusehends vergrössert. Der entwickelte Stickstoff misst bei 18° und 745 mm. 24,2 cm^3 = 10,11 % der Base.

Die Produkte beider Versuche werden zusammen filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Der Filterrückstand wiegt 4 gr. und schmilzt bei 242°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,3 gr., ist braun und schmierig und enthält jedenfalls das gebildete Cresol neben etwas Indazol.

Ausbeute: Indazol 90 % der Base
Cresol 10 % » »

C. In neutraler Lösung.

1) 2 gr. der Base werden in 39 gr. Schwefelsäure und 35 gr. Wasser gelöst und wie gewöhnlich diazotiert. Die von etwas undiazotierter Base durch Filtrieren befreite Diazolösung wird auf 150 cm^3 verdünnt, die Luft des Apparates durch Kohlendioxyd verdrängt und eine Lösung von 115 gr. Soda in 100 gr. ausgekochtem Wasser zutropfen gelassen. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der beim Anwärmen immer dunkler wird und zuletzt unter Braunfärbung zu einer schmierigen Masse zusammenbackt. Die Lösung ist ebenfalls braun. Der entwickelte Stickstoff misst bei 17° und 746 mm. 43,3 cm^3 = 27,85 % der Base.

2) 1 gr. der Base wird in 20 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und mit 1,61 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung wird wieder auf ca. 200 cm^3 gebracht, und ist also die Verdünnung gerade doppelt so stark wie bei Versuch 1). Nach dem Vertreiben der Luft neutralisiert man mit 57 gr. Soda in 50 gr. ausgekochtem Wasser. Es entsteht nur ein schwacher gelber Niederschlag, der beim Verkochen eine geringe Menge brauner Schmiere bildet.

Die Lösung ist diesmal hellgelb. Der entwickelte Stickstoff misst bei 19° und 744 mm. 11,8 cm^3 = 14,72% der Base.

Die Produkte beider Versuche werden mit je 20 cm^3 konzentrierter Natronlauge versetzt und filtriert; der braune Filterrückstand wiegt 0,5 gr. und schmilzt über 250°. Die tiefbraune Lösung gibt beim Ansäuern einen gelbbraunen Niederschlag, von dem abfiltriert wird. Derselbe wiegt 1,33 gr. und schmilzt um 180°, ist also ein sehr unreines Produkt. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,13 gr., ist braun und schmierig und riecht stark nach Phenol. Er wird nicht mehr berücksichtigt. Das bei 180° schmelzende Produkt ist im Wasser fast ganz unlöslich, dagegen in Alkohol mit tiefbrauner Farbe löslich; Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung ein über 275° schmelzendes Produkt von dunkelbrauner Farbe, das also kein Indazol ist. Es scheint sich also hier kein Indazol zu bilden. Das erhaltene Indazol wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und schmilzt konstant bei 254 bis 255°.

Es bildet gelbe Krystalle von den allgemeinen Eigenschaften der Nitro-Indazole.

Die Brom-Bestimmung ergab folgendes Resultat:
0,2158 gr. Substanz lieferten 0,2525 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_3 Br_2 N_3 O_2$
49,79% Br.	49,87% Br.

5) Versuche mit dem p-Brom-o-Toluidin.

Das p-Brom-o-toluidin wurde erhalten durch Verseifen des durch Bromieren von Acet-o-toluid nach Epstein dargestellten Acetylderivates[1]) mit alkoholischem Kali. Man destilliert den Alkohol ab, verdünnt mit Wasser und destilliert mit Wasser-

[1]) Epstein, S. 15.

dampf, wobei das Produkt als schwach gelbes Öl übergeht, welches bald erstarrt. Man filtriert und trocknet. Löst man das so erhaltene p-Brom-o-toluidin in Äther, so resultiert es beim Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, weissen Tafeln vom F. P. 59°. Das Produkt ist also mit dem von Wroblewski[1]) und von Grete[2]) durch Bromieren von o-Toluidin resp. aus Brom-nitro-o-toluol erhaltenen identisch.

Verhalten des p-Brom-Diazo-Toluols.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 1 gr. p-Brom-o-toluidin wird in 5 gr. Schwefelsäure und 25 gr. Wasser gelöst und abgekühlt und der entstandene Krystallbrei durch Zusatz von 2,7 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert; man verdünnt die Diazolösung mit ca. 100 gr. Wasser und erwärmt langsam im Kohlensäurestrom. Die Flüssigkeit trübt sich bald und scheidet dann ein braunes Öl ab. Der entwickelte Stickstoff misst bei 15° und 740 mm. 132,8 cm^3 = 100,55 % der Base.

2) 1 gr. der Base wird wie unter 1) behandelt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 16° und 738 mm. 132,6 cm^3 = 99,7 % der Base.

In beiden Fällen ist also die Ausbeute an Phenol quantitativ. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, wobei es als gelbes, bald erstarrendes Öl übergeht. Aus Äther wird es in schwach gelblichen Nadeln erhalten vom F. P. 64°, identisch mit dem von Claus und Jakson[3]) erhaltenen.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. der Base wird wie eben diazotiert und zur auf etwa 150 cm^3 verdünnten Diazolösung 15 gr. Natriumacetat hinzugefügt. Es entsteht momentan eine gelbe Trübung; man

[1]) Ann. 168, 162.
[2]) Ann. 177, 249.
[3]) J. pr. (2) 38–324.

vertreibt die Luft durch Kohlensäure und wärmt langsam an. Die Stickstoffentwicklung beginnt erst bei ziemlich gesteigerter Temperatur. Die verkochte Flüssigkeit enthält ein dunkles Öl. Der entwickelte Stickstoff misst bei 15° und 740 mm. 128 cm^3 = 97% der Base. Die Bildung von Phenol ist also auch hier sozusagen die einzige Zersetzungsrichtung des p-Brom-diazo-toluols. Beim Erkalten krystallisieren aus der Lösung prachtvolle, weisse Nadeln des Phenols heraus, während gleichzeitig das dunkle Öl erstarrt.

2) 1 gr. der Base wird wie eben behandelt. Beim Anwärmen bildet sich bald ein roter, fester Niederschlag, welcher nicht Cresol sein kann. Trotzdem dauert die Stickstoffentwicklung fort. Der ausgeschiedene rote Körper bleibt während der ganzen Operation fest und körnig. Der entwickelte Stickstoff misst bei 17° und 740 mm. 85,7 cm^3 = 64,3% der Base. Beim Erkalten krystallisiert auch hier etwas Phenol, aber bedeutend weniger als unter 1).

3) 1 gr. der Base wird wie eben behandelt und die mit Natriumacetat versetzte und verdünnte Diazolösung um ein weniges schneller angewärmt als im vorstehenden Versuche. Es bildet sich bald ein dunkles Öl unter Stickstoffentwicklung. Der abgeschiedene Stickstoff misst bei 16° und 741 mm. 118 cm^3 = 89,08% der Base.

4) 1 gr. der Base wird wie eben diazotiert und mit Natriumacetat versetzt, dann aber weit langsamer angewärmt. Man erhält zunächst einen rotbraunen Niederschlag, welcher bis zum Sieden fest bleibt, dann aber teilweise zusammenschmilzt. Der Versuch dauert ca. $4^1/_2$ Stunden, während Versuch 3) deren nur 2 in Anspruch nimmt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 18° und 740 mm. 112,9 cm^3 = 84,3% der Base.

Da im Verlaufe der 4 Versuche die Resultate der Stickstoff-Bestimmung so verschieden ausfielen, während doch die äusseren Bedingungen in allen Versuchen gleich waren, so liegt es auf der Hand, dass die Ausbeute an Cresol vom Erhitzen abhängt,

und zwar scheint sich relativ wenig freies Cresol zu bilden, wenn die vollständige Zersetzung des Diazos unterhalb einer gewissen ziemlich niederen Temperatur sich vollzieht, während umgekehrt sich viel Cresol bildet, wenn die Temperatur rasch über jene Grenze gesteigert wird. Ja es liesse sich sogar vermuten, dass bei genügend langsam ausgeführter Zersetzung des Diazos sich ausschliesslich der rote Körper bilden würde, welcher wahrscheinlich der o-Oxyazokörper ist, und dass dann der entwickelte Stickstoff genau 50% der Base entsprechen würde. Die Menge des gebildeten Oxyazokörpers ist ferner offenbar umgekehrt von der Temperatur abhängig als die des Cresols, da bei langsam gesteigerter Temperatur schon gebildetes Cresol mit noch nicht zersetztem Diazo leicht reagieren kann, während umgekehrt bei rascher Zersetzung des Diazos sich schnell mehr Cresol bilden wird als mit noch unzersetztem Diazo reagieren kann, d. h. es wird mehr freies Cresol resultieren.

Da die Produkte der 4 Operationen, wenn auch nicht der Quantität, so doch der Qualität nach gleich sind, so werden alle 4 Lösungen alkalisch gemacht und zusammen filtriert. Der Filterrückstand wiegt 1,85 gr. und schmilzt um 110°; er wird aus Benzol krystallisiert und gibt ein rotbraunes Produkt vom F. P. 166°.

Die braune alkalische Lösung wird ausgeäthert und mit Wasserdampf destilliert; das Cresol geht als bräunliches Öl über und wird mit Äther ausgezogen. Der Destillationsrückstand wird ebenfalls ausgeäthert; der ätherische Rückstand wiegt 0,05 gr., ist braun und schmierig und wird nicht mehr berücksichtigt. Es bildet sich also kein Indazol.

C. In neutraler Lösung.

1) 1 gr. der Base wird wie gewöhnlich diazotiert und auf 200 cm^3 verdünnt; dann fügt man nach Vertreibung der Luft allmählich eine Lösung von 15 gr. Soda in 50 cm^3

Wasser tropfenweise hinzu, wobei sich bald ein dicker, gelber Niederschlag bildet, welcher beim Anwärmen sich nicht verändert und auch beim Kochen gelb bleibt. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 20° und 743 mm. 31,2 $cm^3 = 23,17\%$ der Base.

2) 1 gr. der Base wird genau wie eben behandelt, wobei die Erscheinungen sich genau wiederholen. Der entwickelte Stickstoff misst bei 22° und 743 mm. 20,5 $cm^3 = 15,07\%$ der Base.

Man filtriert heiss und trocknet den Filterrückstand auf dem Wasserbade. Die filtrierten Lösungen sind nahezu farblos und werden gemeinsam mit Äther extrahiert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,05 gr. und besteht aus feinen, weissen, warzenförmig aneinander gelagerten Nädelchen, welche bei 120° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen. Leider konnten sie nicht weiter studiert werden. Die gelben Filterrückstände wiegen zusammen ca. 2 gr. und schmelzen bei 260° noch nicht, ziehen sich aber schon um 250° unter Braunfärbung wesentlich zusammen. Das Produkt ist in Alkalien unlöslich, wird aber beim Erwärmen damit rot. Es ist schwer löslich in Benzol und Eisessig, in Alkohol fast unlöslich. Seiner grossen Schwerlöslichkeit wegen kann das Produkt nicht als Indazol angesprochen werden, ist aber vielleicht ein Azoderivat eines solchen. Kocht man z. B. dasselbe eine Stunde mit ca. 1/4 l. Eisessig am Rückflusskühler, so bleibt ein hellgelbes Produkt ungelöst, welches über 240° schmilzt. Die gelbe Lösung scheidet beim Erkalten nichts aus, gibt aber auf Zusatz von Wasser eine bräunlichgelbe amorphe Fällung, welche bei 240° noch nicht schmilzt, aber bei 245° unter Zusammenziehung etwas dunkler wird.

6) Versuche mit dem Mono-brom-p-Xylidin.

Zur Darstellung des Mono-brom-p-Xylidins wurden verschiedene Versuche unternommen. Epstein[1]) hatte schon beobachtet, dass beim Bromieren von p-Xylidin in Eisessig ein

[1]) Dissertation, S. 12.

Gemisch von Mono- und Dibrom-p-Xylidin entsteht, und dass demzufolge das Reaktionsprodukt noch unverändertes p-Xylidin enthält. Diese Darstellungsweise erforderte daher eine umständliche Trennung der beiden Bromderivate durch Krystallisation oder besser durch Ausziehen des stärker basischen Monobromderivates mit verdünnter Salzsäure. Wir haben diesen Versuch wiederholt, erhielten aber eine schlechte Ausbeute an Mono-brom-p-Xylidin. Daher versuchten wir, vom Acet-p-xylid ausgehend, ein reineres Produkt direkt zu erhalten. Wir erzielten denn auch durch Bromieren von Acet-p-xylid in Eisessig, Verseifen mit alkoholischem Kali, Abdestillieren des Alkohols und Übertreiben des Mono-brom-p-xylidins mit Wasserdampf ein gutes Resultat. Das Rohprodukt ist schon beinahe rein; einmal aus Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 98°.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren. Man reibt 30 gr. Acet-p-xylid mit wenig Wasser zu einem feinen Brei zusammen, spült das ganze in einen geräumigen Scheidetrichter und bringt das Volumen auf ca. 1 1/2 l. Nun fügt man in grösseren Partien auf einmal eine Lösung von 30 gr. Brom in einer wässerigen Bromkaliumlösung (30 gr. K Br.) hinzu und schüttelt jedesmal gut durch, bis das zugefügte Brom entfärbt worden ist. Im Verlaufe einer Viertelstunde ist die Operation fertig, und man hat ein rein weisses Acet-p-brom-p-xylid, welches direkt abgesaugt werden kann. Man erhält ca. 40 gr. dieses Produktes, welches nun mit alkoholischem Kali (50 gr. K O H und 1/2 l. Alkohol) durch 6-stündiges Erhitzen am Rückflusskühler verseift wird. Man destilliert dann den Alkohol ab und giesst den Rest in Wasser. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 95°; einmal aus Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 98°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Der Vollständigkeit halber versuchten wir auch p-Xylidinsulfat in wässeriger Lösung mit Brom in wässerigem Bromkalium zu bromieren. Dabei bilden sich aber grüne bis vio-

lette schmierige Ausscheidungen, aus denen durch Neutralisation mit Ammoniak unter Eiskühlung und Destillation mit Wasserdampf zwar ein nahezu weisses Produkt erhalten werden konnte. Dasselbe wies aber auch nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol, Ausziehen mit ganz verdünnter Salzsäure und nochmals wiederholtem Krystallisieren einen so niedrigen Schmelzpunkt auf, dass es als grösstenteils aus Dibrom-p-xylidin bestehend angesehen werden musste. Dieses Verhalten des p-Xylidins stimmt mit der Thatsache überein, dass Anilin in verdünnter schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Brom direkt in Tribrom-anilin übergeht, während aus Acetanilid das Monobromderivat leicht erhältlich ist. Beim m-Xylidin werden wir übrigens ein noch anderes Verhalten bei den verschiedenen Bromierungsbedingungen kennen lernen.

Verhalten des Monobrom-diazo-p-Xylols.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. Mono-brom-p-xylidin werden in 25 gr. Schwefelsäure und 50 gr. Wasser in der Wärme gelöst und dann abgekühlt, wobei sich das Sulfat als feiner weisser Niederschlag abscheidet. Hierauf fügt man 5 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit hinzu. Der Niederschlag löst sich in wenigen Augenblicken auf, worauf man die Diazolösung auf $^1/_2$ l. verdünnt und 75 gr. Natriumacetat hinzufügt. Die Lösung trübt sich ganz schwach. Man vertreibt die Luft durch Kohlensäure und wärmt schwach an. Die Stickstoff-Entwicklung beginnt schon bei mässiger Temperaturerhöhung und scheidet die Flüssigkeit allmählich einen rotbraunen Niederschlag ab, der bald zu einem braunen Öle zusammenschmilzt. Der Stickstoff konnte nicht gemessen werden, weil sich zuviel davon gebildet hatte.

Man destilliert das Xylenol mit Wasserdampf ab, wobei es als weisse, strahlig krystallinische Masse übergeht. Man

filtriert und extrahiert den Rest mit Äther. Das abfiltrierte Bromxylenol wiegt 0,8 gr. und schmilzt bei 82°. Der ätherische Phenolrückstand wiegt 0,5 gr.

Etwa gebildetes Indazol müsste jetzt im Destillationsrückstand in Lösung sich befinden. Derselbe besteht aus einer fast wasserhellen Flüssigkeit, welche einige braune Harzklümpchen enthält. Man filtriert heiss und extrahiert das erkaltete Filtrat mit Äther; der ätherische Rückstand ist braun, schmierig und unwägbar wenig. Das Harz auf dem Filter erstarrt bald; es gibt an Alkali nichts ab und wird nicht weiter berücksichtigt.

Ausbeute: Bromxylenol 1,3 gr. = 64,6%.

2) 1 gr. der Base wird in 25 gr. Wasser und 15 gr. Schwefelsäure gelöst und abgekühlt. Die Base fällt fein verteilt aus. Man gibt noch 20 gr. kaltes Wasser hinzu und diazotiert mit 2,5 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit, was ganz glatt vor sich geht. Die klare Diazolösung wird mit 150 gr. Wasser verdünnt und 45 gr. krystallisiertes Natriumacetat zugegeben. Man verfährt hierauf wie beim vorstehenden Versuche. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 17° und 736 mm. 117 cm^3 = 93,8% der Base.

Das durch Destillation mit Wasserdampf übergetriebene Bromxylenol wiegt 0,6 gr. und schmilzt bei 85°. Der ätherische Auszug des heissen Filtrates ist unwägbar wenig. Das schmierige Produkt konnte nicht gewogen werden, da es an den Wänden des Gefässes haftete.

Ausbeute: Bromxylenol 0,6 gr. = ca. 60% der Base.

3) Um die Stickstoffbestimmung des vorigen Versuches zu kontrollieren, wurde noch ein dritter Versuch gemacht, der, unter denselben Bedingungen angestellt, auch ein analoges Resultat lieferte. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 19° und 741,5 mm. 121 cm^3 = 96,88% der Base. Wir isolierten 0,62 gr. bei 85° schmelzendes Bromxylenol.

4) Es wurde nun noch ein Versuch in grösserem Massstabe angestellt, und zwar ohne Stickstoffbestimmung. 10 gr. der Base werden in 250 gr. Wasser und 150 gr. Schwefelsäure gelöst, abgekühlt und diazotiert, wobei sich der vorerst gebildete Niederschlag glatt löst. Man verdünnt auf einen Liter und fügt 450 gr. Natriumacetat hinzu und wärmt am Rückflusskühler allmählich an und zuletzt zum Kochen. Nach dem Verkochen wird das Bromxylenol mit Wasserdampf abgetrieben, der Destillationsrückstand heiss filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr. und ist schmierig schwarz. Das an den Wänden haftende schmierige Nebenprodukt wird mit heisser verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert; man erhält eine schwach gefärbte Lösung; das Waschwasser färbt sich beständig etwas gelblich, was darauf schliessen lässt, dass das rote Nebenprodukt in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die alkalische Lösung trübt sich beim Ansäuern, jedoch ohne einen filtrierbaren Niederschlag abzuscheiden. Man extrahiert sie mit Äther. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr. Er wird mit dem anderen zusammen mit Kalilauge behandelt; ein Teil löst sich nicht; man filtriert und leitet Kohlensäure in die braune Lösung, wobei ein unfiltrierbarer, rotbrauner Niederschlag entsteht.

Das in diesen Versuchen erhaltene Brom-Para-xylenol schmilzt, einmal aus Alkohol krystallisiert, bei 86—87°, ist also mit den von Epstein und Jacobson[1]) erhaltenen Produkten identisch.

Das rotbraune, schmierige Produkt löst sich in Benzol mit dunkelbrauner Farbe und fällt aus dieser Lösung mit Ligroïn als schmutzigbraunes Pulver aus, welches um 100° schmilzt.

B. In neutraler Lösung.

1) 1 gr. der Base wird in 15 gr. Schwefelsäure und 25 gr. Wasser gelöst, abgekühlt und wie gewöhnlich diazotiert; man fügt 50 gr. Wasser zur Diazolösung, vertreibt die Luft durch

[1]) Epstein, S. 26.

Kohlensäure und lässt eine Lösung von 50 gr. Soda in 100 gr. Wasser hinzutropfen. Es scheidet sich bald ein braunes, halbfestes Produkt ab, ohne dass eine wesentliche Stickstoffentwicklung beginnt. Nachdem alle Soda zugefügt ist, erwärmt man allmählich. Der Niederschlag nimmt stetig zu, und bei der Siedetemperatur schwimmen in der farblosen Flüssigkeit einige halbfeste Harzklumpen. Der entwickelte Stickstoff misst bei 19° und 739,4 mm. 62 cm^3 = 49,5% der Base. Man destilliert mit Wasserdampf; es geht eine farblose Lösung über, welche ausgeäthert wird; der ätherische Rückstand ist unwägbar gering. Der Kolbeninhalt wird mit 20 cm^3 Natronlauge versetzt und von dem roten harzigen Produkt abfiltriert. Die farblose alkalische Lösung gibt beim Ansäuern nichts; Äther extrahiert daraus ebenfalls nichts. Das rote harzige Produkt erstarrt bald, wiegt 0,85 gr. und schmilzt zersetzt um 150°. Dasselbe ist zweifellos der o-Oxyazokörper, was mit dem gemessenen Stickstoffvolumen sehr gut stimmt.

2) 1 gr. der Base wird wie bei 1) behandelt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 16° und 745,4 mm. 98,5 cm^3 = 80,3% der Base. Zur verkochten Lösung fügt man 20 cm^3 konzentrierte Natronlauge und filtriert von dem schmierigen Produkt ab. Das Filtrat wird angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; es geht eine farblose Lösung über. Aus dem Destillationsrückstand kann mit Äther sozusagen nichts extrahiert werden, ebensowenig aus dem Destillat. Man sieht nicht ein, wie hier die Reaktion verlaufen ist, da trotz der 80% ausgeschiedenen Stickstoffs kein freies Phenol isoliert werden konnte. Am wahrscheinlichsten ist dasselbe, als mit Wasserdampf leicht flüchtig, schon beim Verkochen in den Kaliapparat überdestilliert. Jedenfalls bildet sich in neutraler Lösung kein Indazol.

Der o-Oxyazokörper hinterbleibt beim Verdunstenlassen seiner Benzollösung in braunen, leicht schmierenden Massen.

7) Versuche mit dem Dibrom-p-Xylidin.

Das Dibrom-p-Xylidin wurde nach den von Noelting und Kohn[1]) gemachten Angaben durch Bromieren von p-Xylidin in Eisessig dargestellt, welches Verfahren Epstein[2]) seinerzeit auch verwendet und beschrieben hat.

Verhalten des Dibrom-diazo-p-Xylols.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. bei 65° schmelzendes Dibrom-p-xylidin wird in 20 gr. Wasser und 16 gr. Schwefelsäure gelöst und abgekühlt und der resultierende Krystallbrei des Sulfates durch Zugabe von 1,8 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit und 50 cm^3 Wasser in eine klare Diazolösung verwandelt, welche nach Hinzufügung von 50 gr. Natriumacetat und Vertreiben der Luft langsam angewärmt wird. Es bildet sich bald ein hellgelber Niederschlag, der sich nach und nach in ein braunes Öl verwandelt, das beim Erkalten erstarrt. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 14° und 743,5 mm. 68 cm^3 = 77,96% der Base.

Die verkochte Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei das Dibrom-p-xylenol in feinen Nadeln übergeht; das ausgeätherte Destillat hinterlässt beim Verjagen des Äthers 0,1 gr. Xylenol. Der Destillationsrückstand wird alkalisch gemacht und filtriert. Der in Alkalien unlösliche, rotbraune Filterrückstand wiegt 0,6 gr. und ist schmierig. Das schwach gefärbte Filtrat gibt beim Ansäuern eine weissliche Trübung. Man ätherт aus; der ätherische Rückstand ist sehr gering.

2) 1 gr. der Base wird wie eben behandelt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 16° und 742,5 mm. 69,5 cm^3 = 78,88% der Base. Der Rest des Versuches verläuft wie bei 1).

Ausbeute: Dibrom-p-Xylenol je 0,1 gr. = 9,96% der Base.

---

[1]) Ber. XIX—142.

[2]) Dissertation, S. 13.

3) 10 gr. der Base werden in 250 gr. Wasser und 150 gr. Schwefelsäure gelöst und abgekühlt; durch Zugabe von 18 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit verwandelt sich der entstandene Sulfatbrei in eine klare Diazolösung, welcher noch 200 gr. Wasser und 450 gr. Natriumacetat zugesetzt werden; dieselbe wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler langsam angewärmt und bis zur vollständigen Zersetzung des Diazos erhitzt und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das Phenol teilweise als hellgelbes, bald erstarrendes Öl, teilweise ale feine Krystallnädelchen übergeht. Man filtriert und extrahiert die Mutterlauge mit Äther. Das filtrierte Phenol wiegt 2,9 gr. und schmilzt bei 77°; ausserdem wiegt der ätherische Phenolrückstand 0,5 gr.

Der Destillationsrückstand wird heiss filtriert. Der rote, schmierige, in der Kälte erstarrende Filterrückstand wiegt 5,5 gr. Das Filtrat ist hochgelb, scheidet beim Erkalten nichts aus und wird mit Äther extrahiert. Der ätherische Rückstand wiegt nicht ganz 0,2 gr. Kohlensäure erzeugt in seiner verdünnten alkalischen Lösung einen schwachen, graugelben Niederschlag, der möglicherweise Indazol ist, da das leichter lösliche Phenol jedenfalls in Lösung geblieben wäre. Leider konnte seiner geringen Menge wegen weder Gewicht noch Schmelzpunkt des Niederschlages bestimmt werden.

Ausbeute: Dibrom-p-xylenol 3, 4 gr. = 33,85% der Base.

Dass hier eine grössere Prozentzahl gefunden wurde für das Dibrom-p-xylenol als in den vorhergehenden Versuchen, erklärt sich daraus, dass beim Verkochen unter Stickstoffmessung ein Teil des Xylenols mit den Wasserdämpfen in den Absorptionsapparat destilliert, während hier dieser Verlust durch die Rückflusskühlung vermieden wurde.

Das Dibrom-p-xylenol schmilzt, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 81°, ist also mit dem Epstein'schen identisch.

Das rote Nebenprodukt ist in Alkohol schwer, in Benzol dagegen leicht löslich; es wird in einem Gemische beider gelöst und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als langsam erstarrende, rote Schmiere.

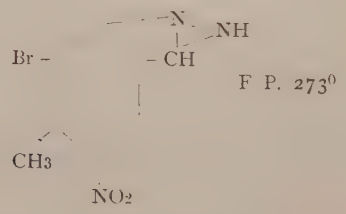
B. In neutraler Lösung.

1) 1 gr. der Base wird unter denselben Bedingungen wie zuvor diazotiert und die Diazolösung mit zirka 50 gr. Wasser verdünnt; man vertreibt die Luft durch Kohlendioxyd und lässt eine Lösung von 70 gr. Soda in 100 gr. ausgekochtem Wasser zutropfen. Es bildet sich ein goldgelber Niederschlag, der bald beim Anwärmen zu einer rotbraunen Schmiere zusammenbackt. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 15° und 736,3 mm. 44,1 $cm^3 = 49.66\%$ der Base.

2) 1 gr. der Base wird wie unter 1) diazotiert und die Diazolösung auf 150 cm^3 verdünnt; sonst verfährt man wie eben; der Stickstoff misst bei 17° und 732,5 mm. 39 $cm^3 = 43{,}44\%$ der Base

Die Produkte beider Versuche werden mit je 20 cm^3 Natronlauge versetzt und zusammen filtriert. Die gelbbraune Lösung trübt sich schwach beim Ansäuern und wird mit Äther extrahiert. Der Rückstand wiegt etwas mehr als 0,1 gr. und kann nicht mehr berücksichtigt werden. Der in Alkali unlösliche rotbraune, schmierige Filterrückstand wiegt 1,9 gr. Seine Lösung in Benzol-Alkohol hinterlässt beim Verdunsten eine rotbraune, harzige Masse.

8) 4-Nitro-5-Methyl-6-Brom-Indazol.



Das p-Nitro-o-brom-p-xylidin F. P. 126° wurde dargestellt durch Bromieren des bei 142° schmelzenden, nach Nœlting,

Witt und Forel [1]) erhaltenen p-Nitro-p-xylidins nach Epstein [2]) in Eisessig mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Überführung in das Indazol.

Da Epstein für das Verhalten dieses Körpers in schwefelsaurer Lösung keine sicheren Resultate erhalten hatte, so wurden seine Versuche wiederholt.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. bei 126° schmelzendes p-Nitro-o-Brom-p-xylidin werden in 30 gr. Wasser und 43 gr. Schwefelsäure gelöst und die abgekühlte Lösung mit 4,1 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Das Diazotieren geht ganz glatt. Die auf 150 cm^3 verdünnte Diazolösung wird dann nach Vertreibung der Luft im Kohlensäurestrom angewärmt. Es bildet sich bald ein hellgelber Niederschlag, der beim Verkochen schwach rötlich wird. Es entwickelt sich viel Stickstoff, und das gebildete Phenol destilliert teilweise mit den Wasserdämpfen in den Absorptionsapparat, wo es sich durch Gelbfärbung des Alkalis kenntlich macht. Der entwickelte Stickstoff misst bei 19° und 744 mm. 142 $cm^3 = 70\%$ der Base.

2) 1 gr. der Base wird wie unter 1) behandelt, nur wird auf dasselbe Volumen verdünnt, sodass also die Verdünnung doppelt so stark ist wie eben. Der entwickelte Stickstoff misst bei 22° und 743 mm. 74,3 $cm^3 = 71{,}92\%$ der Base.

Die Produkte beider Versuche werden filtriert und die Mutterlauge ausgeäthert. Der ätherische Rückstand ist eine braune, zähe Flüssigkeit und besteht grösstenteils aus Phenol; er wiegt nicht ganz 0,2 gr. Der gelbe Filterrückstand ist ein Gemisch von Indazol und Xylenol, welch letzteres schon am

[1]) Ber. XVIII—2667.

[2]) Dissertation, S. 20.

Geruch zu erkennen ist; auch bemerkt man beim Trocknen auf dem Wasserbade eine gelbliche Sublimation in Form prachtvoller Nädelchen. Er wiegt 2,25 gr. und schmilzt teilweise schon bei 100°, vollständig erst bei 190°. Zur Trennung von Indazol und Phenol wird er mit strömendem Wasserdampf behandelt, wobei das Phenol als schwach gelbliche, mikroskopische Nädelchen übergeht. Das Destillat wird direkt erhitzt bis zur Lösung des Phenols, welches dann beim Erkalten in schönen Nadeln herauskommt, die bei 105° schmelzen, also mit dem Epstein'schen p-Nitro-o-brom-p-xylenol identisch sind. Der Destillationsrückstand wiegt 1,3 gr. und schmilzt bei 240°, stellt also ein allerdings ziemlich unreines Indazol dar.

Ausbeute: Indazol 1,3 gr. = 41% der Base.
Phenol = 60% „ „

Das Indazol schmilzt, einmal aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 273°, ist also mit dem Epstein'schen identisch.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. der Base wird in 21 gr. Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst und mit 2,05 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert; die Diazolösung wird auf 400 cm^3 verdünnt; man fügt 60 gr. Natriumacetat hinzu und erwärmt langsam. Es bildet sich bald ein gelber Niederschlag, der bis zu Ende zunimmt und sich allmählich etwas dunkler färbt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 20° und 744 mm. 28,5 cm^3 = 27,91% der Base.

2) 1 gr. der Base wird wie eben behandelt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 23° und 743 mm. 28,4 cm^3 = 27,38% der Base.

Die Produkte beider Versuche werden im Dampfstrom destilliert. Das Bromnitroxylenol geht als gelbliches Öl über im Gewichte von 0,1 gr. Der Destillationsrückstand wird nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Das auf

dem Filter gesammelte und getrocknete Indazol wiegt 1,5 gr. und schmilzt um 240°, ist also noch ziemlich unrein. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 273°. Der ätherische Indazolrückstand wiegt nicht ganz 0,1 gr.

Ausbeute: Indazol 1,6 gr. = 76,55% der Base.
Xylenol ca. 24 % „ „

C. In neutraler Lösung.

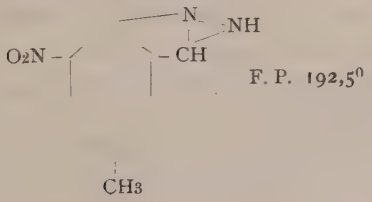
1) 1 gr. der Base wird wie eben diazotiert und die Lösung auf 200 cm^3 verdünnt; dann lässt man eine Lösung von 60 gr. Soda in 60 gr. ausgekochtem Wasser hinzufliessen. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der beim Anwärmen unter Braunfärbung etwas zusammensintert. Die Lösung ist hellbraun. Der entwickelte Stickstoff misst bei 21° und 745 mm. 49,4 cm^3 = 48,21% der Base.

2) 1 gr. der Base wird wie eben behandelt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 22° und 745 mm. 49,5 cm^3 = 48,03% der Base.

Die Produkte beider Versuche werden alkalisch gemacht und von dem roten, unlöslichen Produkt abfiltriert. Die rote Lösung wird angesäuert und gibt eine bräunliche Trübung. Der rotbraune Filterrückstand wiegt 1,2 gr. und schmilzt um 165°. Das bräunliche Produkt schmilzt um 270° und ist also ziemlich reines Indazol; es wiegt 0,08 gr. Der Rückstand des ätherischen Auszuges des angesäuerten Filtrates wiegt 0,2 gr. und ist braun und ölig. Er besteht grösstenteils aus Phenol.

Ausbeute: Indazol 0,08 gr. = 3,85% der Base.

9) 6-Nitro-4-Methyl-Indazol.
(Gabriel'sches Indazol).



F. P. 192,5°

Das o-Nitro-m-xylidin, welches als Ausgangsprodukt zur Darstellung dieser Verbindung diente, wurde nach Nœlting und Forel [1]) durch Nitrieren von Acet-m-xylid mit rauchender Salpetersäure allein erhalten. Da wir jedoch einige Veränderungen im Verfahren vorgenommen haben, so sei dasselbe etwas näher beschrieben.

30 gr. fein gepulvertes Acet-m-xylid werden unter starker Kühlung und gutem Umrühren allmählich in 180 gr. 98%ige, durch Eintragen von Harnstoff unter Kühlung von salpetriger Säure befreite Salpetersäure eingeführt, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur während der ganzen Operation 0° nie übersteigt. Man giesst hierauf in viel Eiswasser; das Nitro-acet-m-xylid scheidet sich meist als weisse, schmierige, aber bald erstarrende Masse aus. Man filtriert, wäscht sehr gut aus und trocknet. Da aber das in grossen Stücken erstarrte Produkt immer Einschlüsse von Salpetersäure enthält, so kann es nicht direkt zum Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure verwendet werden, weil sonst die eingeschlossene Salpetersäure bei der Verseifungstemperatur auf das Produkt einwirkt, und zwar teils unter dem Einfluss der Schwefelsäure nitrierend, teils auch oxydierend. Wenigstens erhielten wir bei verschiedenen Versuchen, welche so angestellt worden waren, durchweg zu hoch schmelzende, gelbe Produkte. Es empfiehlt sich daher, das rohe Nitro-acet-m-xylid einmal aus Alkohol zu krystallisieren und dann das getrocknete und gepulverte Produkt portionenweise in ein frisch bereitetes, also warmes Gemisch von 150 gr. Schwefelsäure und 36 gr. Wasser unter Umrühren einzutragen, wobei sich dasselbe alsbald unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auflöst. Nach 4—6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist das Produkt verseift, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit tiefbraun geworden ist. Man giesst nach dem Erkalten in viel Eiswasser, wobei teilweise das Sulfat, teilweise die freie Base sich als rotgelbe, schmierige,

[1]) Ber. XVIII—2677.

aber bald erstarrende Masse ausscheidet. Man neutralisiert nun mit Ammoniak unter beständiger Zugabe von Eis. Die abfiltrierte Base kann nun aus Alkohol krystallisiert werden; jedoch krystallisiert dieselbe wegen der ihr anhaftenden Unreinigkeiten sehr schlecht. Wir versuchten daher dieselbe durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu reinigen, was auch vollkommen gelang. Das übergehende o-Nitro-m-xylidin bildet schöne, rote Krystalle vom F. P. 70°. Einmal aus Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 72°, welcher Schmelzpunkt konstant bleibt.

Die Überführung in das Indazol

wurde behufs Messung des entwickelten Stickstoffs in schwefelsaurer Lösung wiederholt.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. der Base werden in 20 gr. Schwefelsäure und 20 gr. Wasser gelöst und der beim Abkühlen entstehende Sulfatbrei durch Zugabe von 6,02 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit in eine klare Diazolösung verwandelt, die dann auf zirka 300 cm^3 verdünnt wird. Man leitet Kohlensäure ein und wärmt langsam an. Die Lösung färbt sich dunkel und scheidet bald einen gelbroten Niederschlag ab. Nach etwa 2 Stunden gesteigerten Erhitzens erwärmt man zum Sieden während einer halben Stunde. Der zunächst gebildete Niederschlag wird etwas schmierig. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 22° und 744 mm. 85 cm^3 = 27,92% der Base. Eine kleine Quantität des gebildeten Phenols destilliert mit Wasserdämpfen in das Gasentbindungsrohr, um sich dort zu gelblichen Krystallen zu verdichten.

2) 2 gr. der Base werden in 21 gr. Schwefelsäure und 20 gr. Wasser gelöst und wie unter 1) behandelt, wobei aber das Anwärmen auf etwa 3 Stunden ausgedehnt wird. Die unter 1) beschriebenen Beobachtungen wiederholen sich genau

wieder. Der entwickelte Stickstoff misst bei 23° und 744 mm. 86 cm^3 = 28,1% der Base.

Beim Erkalten der Lösungen scheiden sich schöne, rötlichgelbe Nädelchen ab. Beide Reaktionsprodukte werden alkalisch gemacht; alles löst sich bis auf eine ziemlich voluminöse Schmiere; man filtriert zusammen; der Filterrückstand wiegt 1,95 gr. Das tiefrotbraune Filtrat wird angesäuert und von dem entstehenden gelben Niederschlag abfiltriert. Derselbe wiegt 1,25 gr. und schmilzt bei 170°, ist also ein ziemlich reines Indazol. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der ätherische Rückstand wiegt zirka 0,4 gr. Er wird in Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt, dann der Alkohol verjagt und Wasserdampf eingeleitet. Das gelbe Destillat ist von einigen gelblichen Flöckchen durchsetzt und wird ausgeäthert. Der ätherische Phenolrückstand wiegt 0,06 gr.; er besteht aus schönen, gelben Krystallen vom F. P. 70°. Der erste ätherische Rückstand enthielt also zirka 0,34 gr. Indazol.

Ausbeute: Indazol 1,59 gr. = 37,5% der Base.

Was das rote Nebenprodukt anbelangt, so ist dasselbe wahrscheinlich einer der Bamberger'schen Körper; es wurde nicht weiter untersucht.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. der Base werden wie gewöhnlich gelöst und diazotiert; zu der auf zirka 300 cm^3 verdünnten Diazolösung fügt man 60 gr. Natriumacetat; es bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag, der beim Anwärmen dunkler wird und zuletzt zu einer rotbraunen Schmiere zusammenbackt. Der ausgeschiedene Stickstoff misst bei 22° und 744 mm. 93,5 cm^3 = 30,71% der Base.

2) 2 gr. der Base, wie unter 1) behandelt, liefern bei 23° und 744 mm. 93,8 cm^3 Stiskstoff = 30,66% der Base.

Beim Abkühlen der Lösungen entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag; man macht alkalisch und filtriert von dem un-

gelösten, rotbraunen Niederschlag ab; derselbe wiegt 2,75 gr. Die tiefrote Lösung gibt beim Ansäuern eine reichliche Abscheidung gelber Flocken, von denen abfiltriert wird; dieselben schmelzen getrocknet bei 185° und wiegen 0,83 gr. Das Filtrat gibt an Äther 0,4 gr. eines braunen Produktes ab, das aus Phenol und Indazol besteht; es wird in Kalilauge gelöst und mit zirka 100 cm^3 Wasser verdünnt. Die so erhaltene rotbraune Lösung gibt auf Einleiten von Kohlensäure nur einen unwägbaren Niederschlag von Indazol; das Phenol bleibt vollständig in Lösung. Nehmen wir nur 0,2 gr. des ätherischen Rückstandes als Indazol an, so ist die Ausbeute 1,03 gr. = 24,15% der Base.

Das rotbraune Nebenprodukt wird nicht weiter berücksichtigt; es ist wahrscheinlich derselbe Körper wie der in schwefelsaurer Lösung erhaltene.

C. In neutraler Lösung.

1) 2 gr. der Base werden wie gewöhnlich diazotiert und die Diazolösung auf zirka 350 cm^3 verdünnt; man tropft dann unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln eine Lösung von 60 gr. Soda in 50 gr. Wasser hinzu, wobei sich ein gelber, voluminöser Niederschlag bildet, der beim Anwärmen zu einer braunen, schmierig-porösen Masse zusammenbackt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 21° und 744 mm. 103,5 cm^3 = 34,16% der Base. Beim Erkalten scheidet sich ein gelber Niederschlag aus der Lösung ab.

2) 2 gr. der Base liefern unter denselben Bedingungen wie eben bei 24° und 744 mm. 109,6 cm^3 Stickstoff = 35,63% der Base.

Die Produkte der beiden Versuche werden mit je 20 cm^3 konzentrierter Natronlauge versetzt und zusammen filtriert. Der unlösliche, rotbraune Filterrückstand wiegt 2,9 gr. Er wird nicht weiter berücksichtigt. Das braune Filtrat gibt beim Ansäuern einen gelben Niederschlag, welcher 0,9 gr. wiegt und bei 190° schmilzt. Die filtrierte Lösung wird ausgeäthert. Der

ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr.; er wird in Alkohol gelöst, Kalilauge und zirka 60 gr. Wasser hinzugegeben und nach dem Verjagen des Alkohols Kohlensäure eingeleitet, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, der beim Trocknen auf dem Wasserbade nicht schmilzt, also kein Phenol ist. Er ist aber leider unwägbar wenig. Nehmen wir 0,1 gr. des ätherischen Rückstandes als Indazol an, so ist die Ausbeute an Indazol 1 gr. = 23,5% der Base.

Das in diesen Versuchen erhaltene Indazol schmilzt, einmal aus Alkohol krystallisiert, bei 187°; zum zweiten Mal krystallisiert schmilzt es bei 192—193° und ist also mit dem Gabriel'schen identisch.

10) Darstellung des Mono-brom-m-Xylidins (Genz).

Zur Darstellung des Mono-brom-m-Xylidins unternahmen wir folgende Versuche.

I. Das Genz'sche Bromxylidin.

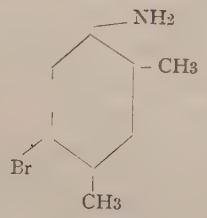
1) 1 Teil Acet-m-xylid wird in 16 Teilen Wasser suspendiert und mit 1 Teil Brom in 1 Teil Bromkalium-Lösung bromiert. Man filtriert und trägt das Produkt in Alkali ein und leitet Wasserdampf ein. Das Acetbrom-m-Xylidin verseift sich und destilliert successive mit den Wasserdämpfen ab. Das Destillat wird filtriert und aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Das Produkt ist also mit dem Genz'schen identisch. Ein Versuch, das Acetylderivat mit alkoholischem Kali zu verseifen, ergab ein besseres Resultat. Die Verseifung geht in einigen Stunden glatt vor sich, und dauert dann die Destillation mit Wasserdampf bei weitem nicht so lang wie eben.

2) 30 gr. salzsaures m-Xylidin werden in ½ l. Wasser gelöst und nach und nach mit 30 gr. Brom in Bromkalium-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit scheidet unter Violettfärbung

einen violetten, schmierigen Körper ab. Man filtriert und neutralisiert das Filtrat vorsichtig unter Zugabe von Eis mit Ammoniak; dann destilliert man das Bromxylidin mit Wasserdampf; es geht als schwach rötlich gefärbtes Öl über, welches aber bald erstarrt. Der zuerst abfiltrierte Körper violetter Farbe wird mit Alkali versetzt und liefert eine weitere Menge Produkt. Das Destillat wird filtriert und aus Alkohol krystallisiert. Das Produkt schmilzt konstant bei 48° und bildet schöne, weisse Blättchen. Da die Bromierung eines salzsauren Salzes die Bildung gechlorter Derivate, welche das Herabdrücken des Schmelzpunktes bewirken konnten, nicht ausschloss, so wurde ein analoger Versuch mit Xylidinsulfat gemacht, welcher denn auch das bei 48° schmelzende Bromxylidin lieferte. Eine Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0,2235 gr. Substanz lieferten 0,2148 gr. Bromsilber:

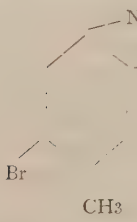
Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} N Br$:
40,89% Br.	40% Br.

Da wir nun ausserdem bei der Darstellung des m-Brom-m-xylidins



für dasselbe einen Schmelzpunkt von 99—100° beobachteten und ferner beim Behandeln von Acet-m-xylid in Eisessig mit 2 Mol. Brom ein gleichfalls bei 99—100° schmelzendes Produkt erhielten, so schienen uns diese Thatsachen interessant genug, um ein eingehenderes Studium zu veranlassen. Der Übersichtlichkeit halber lassen wir hier die Darstellung des m-Brom-m-xylidins F. P. 99—100° folgen.

m-Brom-m-Xylidin.



F. P. 99—100°.

30 gr. durch Nitrieren von m-Xylidin in schwefelsaurer Lösung erhaltenes, bei 123° schmelzendes m-Nitro-m-xylidin werden in 200 gr. Wasser und 80 gr. Schwefelsäure in der Hitze gelöst und dann unter heftigem Schütteln rasch abgekühlt, wobei das Sulfat sich in schneeweissen Blättchen abscheidet. Unterdessen erhitzt man am Rückflusskühler ein Gemisch von 54 gr. Kupfersulfat, 20 gr. Kupferspähnen, 90 gr. Bromkalium, 350 gr. Wasser und 25 gr. Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch zum Sieden.

Der oben erwähnte Sulfatbrei wird nun durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 13 gr. Natriumnitrit in 20 gr. Wasser unter Umrühren und Abkühlen diazotiert und die nicht ganz klare Diazolösung in das erkaltete Kupferbromür-Gemisch einfiltriert; es bildet sich unter schwacher Stickstoffentwicklung ein dicker, rotgelber Niederschlag. Beim Erwärmen hört die Stickstoffentwicklung sehr bald auf; die Reaktion ist also beendet. Man destilliert das Bromnitro - m - xylol mit den Wasserdämpfen ab; dasselbe geht in weissen Warzen über. Man erhält ca. 35 gr. eines bei 56—57° schmelzenden Produktes, das also mit dem von Ahrens[1]) erhaltenen Bromnitro-m-xylol identisch ist. Eine Brombestimmung bestätigte dies: 0,2368 gr. Substanz gaben 0,1925 gr. Bromsilber.

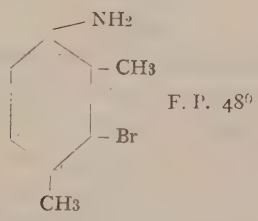
Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_8 NO_2 Br$:
34,59% Br.	34,78% Br.

[1]) Ann. 271—17.

25 gr. dieses Produktes werden in wenig Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von 85 gr. Zinnchlorür in ebensoviel Salzsäure eingetragen. Die Reduktion vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Nach Beendigung der Operation erwärmt man die gelbe Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich die Reduktion vervollständigt, während zugleich der Alkohol verjagt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, macht alkalisch und destilliert wieder mit Wasserdampf Das Bromxylidin geht in weissen Blättchen mit gelblichem Stich über. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt es konstant bei 99—100°. Die Brombestimmung bestätigte die Reinheit: 0,2314 gr. Substanz gaben 0,2165 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} NBr$:
39,80% Br.	40% Br.

Vic. m-Brom-m-Xylidin.



F. P. 48°

11,5 gr. vicinales, bei 176° schmelzendes Acet-m-xylid werden in 120 gr. Schwefelsäure gelöst und mit einem Gemisch von 7 gr. 63prozentiger Salpetersäure und 30 gr. Schwefelsäure unter 0° nitriert. Nach beendeter Reaktion lässt man 1 Stunde stehen bei gewöhnlicher Temperatur, fügt dann 30 gr. Wasser hinzu und erwärmt auf dem Drahtnetze. Gegen 170° wird die Lösung allmählich braun und entwickelt stark Essigsäure. Man erhält während 10 Minuten auf dieser Temperatur und giesst nach dem Erkalten auf Eis, wobei eine ganz schwache Trübung entsteht. Die Lösung wird hierauf

unter Eiskühlung mit Ammoniak neutralisiert und von dem entstandenen gelben Niederschlag abfiltriert, welch letzterer, einmal aus Alkohol krystallisiert, bei 81° schmilzt.

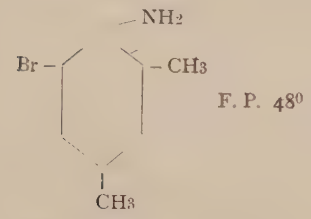
Nun bereitet man eine Kupferbromür-Lösung aus 20 gr. Kupfersulfat, 35 gr. Kaliumbromür, 10 gr. Kupfer, 6 gr. Schwefelsäure und 100 gr. Wasser. Unterdessen werden 9 gr. des vic. m-Nitro-m-xylidins F. P. 81° in 90 gr. Wasser und 30 gr. Schwefelsäure gelöst und der beim Abkühlen erhaltene feine Sulfatbrei mit 27,2 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert; ein geringer Rest bleibt undiazotiert. Man filtriert nun die Diazoflüssigkeit in die Kupferbromür-Lösung ein; es bildet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein schöner, weisser Niederschlag des Nitrobromxylols; man erwärmt ein wenig, um die Zersetzung des Diazo zu vervollständigen, und destilliert das Nitrobromxylol mit Wasserdampf ab, wobei es als weisse Krystallklümpchen übergeht. Einmal aus Alkohol krystallisiert stellt es schöne, hellgelbe, durchsichtige, spiessförmige Nadeln dar, welche von wachsartiger Konsistenz sind, sodass sie beim Drücken verfilzen; sie sind leicht knetbar, können aber nicht pulverisiert werden und schmelzen bei 56—57°.

Die alkoholische Mutterlauge wird nun direkt in eine Lösung von 40 gr. Zinnchlorür in 40 gr. Salzsäure eingetragen und nach beendeter Operation, welche unter schwacher Erwärmung verläuft, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei sich das Zinnchlorür-Doppelsalz der Base in schönen, verfilzten Nadeln abscheidet. Hierauf verdünnt man, macht alkalisch und destilliert das vic. Brom-m-xylidin mit Wasserdampf über, wobei es als hellgelbes Öl übergeht, das bald zu weissen Nadelklümpchen erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert schmilzt das in weissen, mikroskopischen Nadeln krystallisierende Produkt konstant bei 48°.

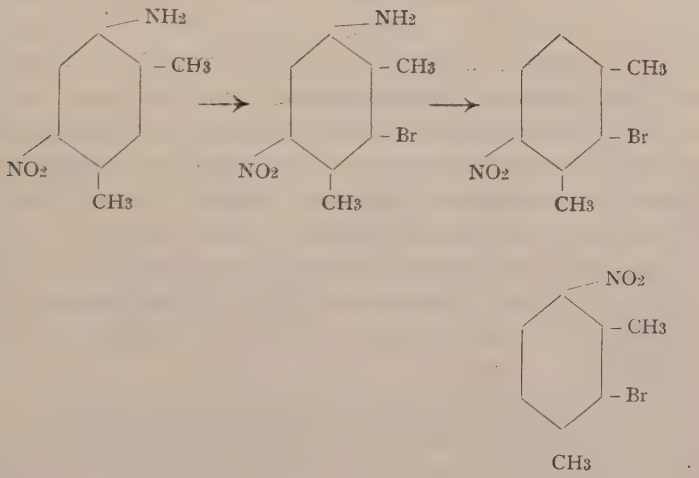
Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1683 gr. Substanz gaben 0,1591 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} NBr.$:
40,22% Br.	40% Br.

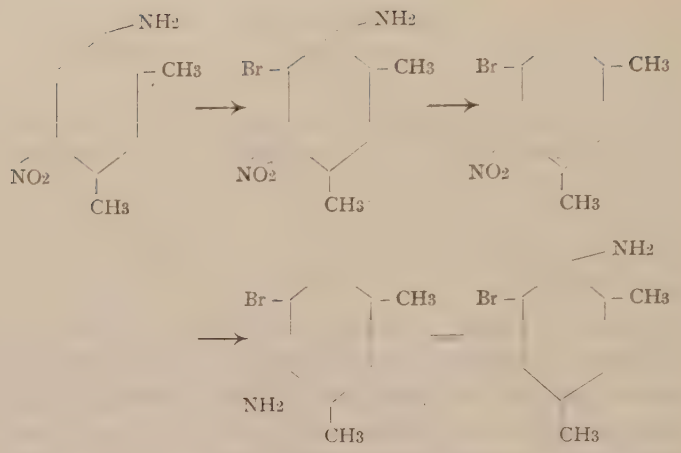
o-Brom-m-Xylidin.



1) Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom m-Nitro-m-xylidin F. P. 123° aus, indem wir annahmen, dass beim Bromieren desselben das Brom in Ortho-Stellung zur Nitrogruppe einträte; thäte es das nicht, so müsste man durch Eliminierung der Amidogruppe das eben beschriebene benachbarte m-Brom-nitro-m-xylol F. P. 56—57° erhalten, nach folgendem Schema:



Im andern Falle bietet dieses Produkt ein bequemes Mittel zur Darstellung des o-Brom-m-xylidins, wie dies die folgenden Formeln zur Anschauung bringen:



Darstellung des Brom-m-nitro-m-Xylidins.

10 gr. m-Nitro-m-xylidin werden in 100 gr. Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 9,5 gr. Brom in 50 gr. Eisessig zugegeben, wobei gut gerührt wird. Es scheidet sich bald ein hellgelber Niederschlag ab, der bis zum Ende zunimmt. Man kann nun absaugen und das fast weisse Produkt in Wasser eintragen, wobei es gelb wird, oder bequemer das ganze Reaktionsprodukt in Wasser giessen. Man filtriert ab, wäscht aus und krystallisiert aus Alkohol um. Das Produkt bildet grosse prismatische, gelbe Krystalle, welche nicht ganz scharf bei 66—67° schmelzen. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat: 0,2085 gr. Substanz lieferten 0,1609 gr. Bromsilber .

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 N_2 O_2 Br$.:
32,80 % Br.	32,65 % Br.

10 gr. dieses Produktes werden in absolutem Alkohol gelöst und 8,2 gr. konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird mit Eis gekühlt und dann zu dem erhaltenen dicken Sulfatbrei eine Lösung von 12 gr. nach

Wallach & Otto[1]) bereitetem Äthylnitrit in 20 gr. absolutem Alkohol zugesetzt. Es löst sich bald alles auf, und die Lösung färbt sich rötlich. Man erwärmt langsam am Wasserbade; es entwickelt sich reichlich Stickstoff. Nachdem der grösste Teil des Alkohols verjagt ist, verdünnt man mit Wasser und macht alkalisch, wodurch das gebildete Phenol verhindert wird, bei dem nun vorgenommenen Destillieren mit Wasserdampf mitüberzugehen. Das gebildete o-Brom-nitro-m-xylol geht als hellgelbes Öl über, das in der Kälte erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es gelbliche Nadeln, welche bei 39—40° schmelzen.

Die Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0,1821 gr. Substanz lieferten 0,1508 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_8 NO_2 Br$:
35,23 % Br.	34,78 % Br.

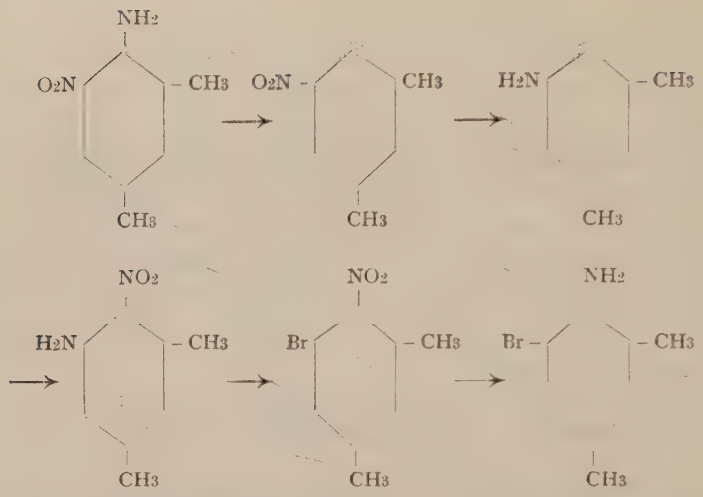
(Wegen Substanzmangels nicht wiederholt!)

Mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, gibt das Nitrobrom-m-xylol ein durch Destillation mit Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit isoliertes, weisses Bromxylidin, welches, aus Alkohol krystallisiert, bei 48° schmilzt und weisse Blättchen darstellt. Die Brombestimmung ergab für 0,1693 gr. Substanz 0,1576 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_6 H_{10} N Br$:
39,61 % Br.	40 % Br.

2) Der Vollständigkeit halber versuchten wir, das Produkt auch auf anderem Wege zu erhalten, welcher am einfachsten und anschaulichsten durch folgende Formeln angedeutet wird:

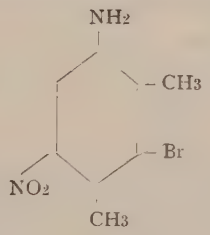
[1]) Ann. 233—251.



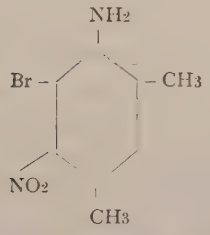
13 gr. bei 72° schmelzendes o-Nitro-m-xylidin werden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 16 gr. konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dann fügt man eine Lösung von 12 gr. Äthylnitrit in 50 gr. Alkohol zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit und lässt eine Stunde stehen. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung zunächst dunkelviolett färbt, um zuletzt wieder hellrot zu werden. Nach beendeter Zersetzung destilliert man den grössten Teil des Alkohols ab und treibt das Nitroxylol mit Wasserdampf über. Das in gelblichen Krystallen erhaltene Produkt wird mit 45 gr. Zinnchlorür und der gleichen Menge Salzsäure reduziert und die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, wobei das symmetrische Xylidin von den Phenolen befreit und als gelbliches Öl (5 gr.) erhalten wird. Man löst es in 50 gr. Schwefelsäure und nitriert bei 0° mit 4 gr. Salpetersäure und 8 gr. Schwefelsäure; beim Giessen auf Eis scheidet sich das o-Nitro-m-xylidin als orangenfarbige Flocken ab; es wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und direkt durch Diazotieren und Eintragen in eine Kupferbromür-Lösung nach Sand-

meyer in das Bromnitroxylol übergeführt. Man erhält 2 gr. eines halböligen Produktes. Da es uns wichtiger schien, das daraus erhaltene Bromxylidin zu studieren, so wurde das Ganze mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Beim Destillieren mit Wasserdampf geht aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ein weisses, öliges, aber bald erstarrendes Bromxylidin über, welches, einmal aus Alkohol krystallisiert, weisse Blättchen vom F. P. 44—45° bildet. Leider erhielten wir so wenig Produkt, dass dasselbe nicht nochmals krystallisiert werden konnte. Auch musste deshalb die Analyse unterbleiben.

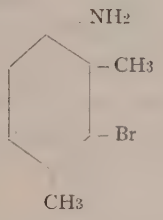
In Anbetracht des Umstandes, dass das Brom beim Bromieren des m-Nitro-m-xylidins auch in die 3-Stellung gehen könnte, also



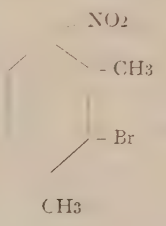
statt



und man dann das ebenfalls bei 48° schmelzende benachbarte m-Brom-m-xylidin



daraus erhalten würde (dies ist zwar wegen des erhaltenen bei 39—40° schmelzenden Bromnitroxylols, während das



bei 56—57° schmilzt, nicht anzunehmen, obwohl das erstere der Analyse zufolge noch etwas unrein war), schien es uns wünschenswert, die vorstehenden Versuche mit grösseren Substanzmengen zu wiederholen, was leider wegen Mangels an Zeit unterbleiben musste. Wir können daher derzeit noch keine sicheren Angaben über den Schmelzpunkt des o-Brom-m-xylidins machen.

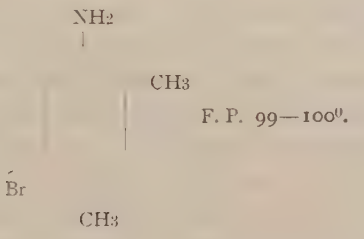
Es seien hier nun noch die Resultate eines Versuches der Behandlung von Acet-m-xylid mit 2 Mol. Brom aufgezeichnet.

12 gr. Acet-m-xylid wurden in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 25 gr. Brom in Eisessig unter Umrühren versetzt. Das Brom wird durchaus nicht vollständig entfärbt, und noch nach 3-tägigem Stehen in offenem Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur war es durch den Geruch deutlich zu erkennen. In der Flüssigkeit konnten dann durch Überführen des Broms in äquivalentes Jod und Titrieren des letzteren mit $^1/_{10}$ n-Natriumhyposulfit noch 11,5 gr. Brom nachgewiesen werden, was also 46% der angewandten Menge entspricht. Durch Eingiessen in Wasser, Verseifen mit alkoholischem Kali, Destillation mit Wasserdampf und einmaliges Krystallisieren aus Alkohol erhielten wir ein Produkt, das bei 99 bis 100° schmilzt und dessen Brombestimmung folgendes Resultat lieferte: 0,2292 gr. Substanz gaben 0,2095 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{10}NBr$:
39,31 % Br.	40 % Br.

Es steht also ausser Zweifel, dass unter diesen Bedingungen das Dibrom-m-xylidin sich nicht bildet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das von Genz[1]) beschriebene Monobrom-m-xylidin F. P. 98° identisch ist mit dem beschriebenen m-Brom-m-xylidin



Das Brom tritt also beim Bromieren von Acet-m-xylid nicht in die Orthostellung zur Amidogruppe, sondern bevorzugt die Metastellung unter Bildung eines symmetrischen Derivates, ähnlich wie dasselbe beim Bromieren von Acet-p-xylid durch Eintreten in die Parastellung ein symmetrisches Derivat erzeugt.

Die Identität der genannten Brom-m-xylidine wurde auch durch das Verhalten ihrer Diazo bestätigt. Da nur vom Genz'schen Bromxylidin eine genügende Quantität Produkt vorhanden war, so wurde nur dieses in der bisherigen Weise untersucht, zum Teil auch, um die Versuche Gurwitsch's[2]) zu vervollständigen, obwohl es ungewiss bleibt, ob derselbe mit dem Genz'schen oder mit dem aus salzsaurem Xylidin erhaltenen Bromxylidin gearbeitet hat. Auf dieses letztere werden wir weiter unten noch zu sprechen kommen.

---

[1]) Ber. III. — 225.

[2]) Dissertation, S. 30.

11) Verhalten des Mono-brom-diazo-m-Xylols.

A. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. Genz'sches Monobrom-m-xylidin wird in 25 gr. Wasser und 15 gr. Schwefelsäure gelöst und abgekühlt und der erhaltene Sulfatbrei durch Zugabe von 2,5 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit in eine klare Diazolösung verwandelt, zu welcher noch ca. 150 gr. Wasser und 45 gr. festes Natriumacetat hinzugesetzt werden. Erst bei ziemlich gesteigerter Temperatur trübt sich die Flüssigkeit, um bald ein in der Kälte erstarrendes, bräunliches Öl unter lebhafter Stickstoffentwicklung abzuscheiden. Der entwickelte Stickstoff misst bei 19° und 738 mm. 113 cm^3, entspricht also 90,04% der Base.

2) 1 gr. der Base liefert unter denselben Bedingungen wie eben bei 19° und 737,5 mm. 114,9 cm^3 = 91,45% der Base.

Die Produkte beider Versuche, welche in der Kälte schöne, weisse Nadeln abscheiden, werden zusammen mit Wasserdampf destilliert. Das Phenol geht teilweise als braunes, in der Kälte erstarrendes Öl, teilweise als feine, hellgelbe Nadeln über. Man filtriert und extrahiert mit Äther. Das filtrierte Phenol wiegt 0,75 gr. und schmilzt bei 72°; der ätherische Rückstand ist braun und wiegt 0,7 gr. Der Destillationsrückstand ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit, und ist die Kolbenwandung mit einer braunen, schmierigen Masse überzogen; man macht alkalisch und filtriert die resultierende gelbe Flüssigkeit. Der schmierige Rückstand wird in Benzolalkohol gelöst und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als eine rote Schmiere, die wahrscheinlich den Orthooxyazokörper vorstellt. Das auf die Hälfte eingedampfte Filtrat gibt beim Ansäuern eine schwache, gelblich-weisse Trübung. Man extrahiert mit Äther; der ätherische Rückstand ist unwägbar wenig. Es scheinen sich also, der gelben Farbe der alkalischen Lösung nach zu urteilen,

Spuren Indazol zu bilden; jedoch wird wohl der grösste Teil des nicht in Phenol verwandelten Diazos auf Rechnung des Orthooxyazokörpers zu setzen sein.

Ausbeute: Indazol 1,45 gr. = 72% der Base.

3) Ein mit 10 gr. der Base angestellter Versuch lieferte ein ähnliches Resultat. Der das Indazol enthaltende ätherische Rückstand wog 0,1 gr. und konnte damit nichts mehr angefangen werden.

Das Phenol krystallisiert aus Alkohol in fast weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 72°. Die Brombestimmung ergab: 0,2008 gr. Substanz lieferten 0,1889 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 O Br$:
40,02% Br.	39,80% Br.

B. In neutraler Lösung.

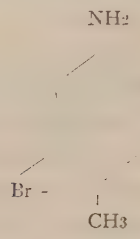
1) 1 gr. der Base wird wie gewöhnlich diazotiert und die Diazolösung mit 100 gr. Wasser verdünnt. Dann tropft man eine Lösung von 50 gr. Soda in 100 gr. ausgekochtem Wasser hinzu. Es scheidet sich bald ein goldgelber Niederschlag aus, der beim Anwärmen zu einer braun-roten Schmiere zusammensintert. Ein Teil des Produktes bleibt fein verteilt in der Flüssigkeit suspendiert und verleiht derselben eine schöne, violettrote Fluorescenz. Der entwickelte Stickstoff misst bei 18° und 737 mm. 63,8 cm^3 = 50,96% der Base.

2) 1 gr. der Base liefert unter denselben Umständen wie bei 1) bei 20° und 735 mm. 83,4 cm^3 Stickstoff = 65,86% der Base.

Die Produkte der Versuche werden alkalisch gemacht und zusammen filtriert. Der Filterrückstand wiegt ca. 1,85 gr. und schmilzt bei 130—140°. Das wasserhelle Filtrat wird auf die Hälfte eingedampft und verändert sich beim Ansäuern nicht. Man extrahiert mit Äther. Der ätherische Rückstand wiegt ca. 0,01 gr.

Das rote Produkt, aus Benzol auskrystallisiert, bildet ein rotes Pulver vom F. P. 195°.

Verhalten des sym.-m-Brom-m-Xylidins.



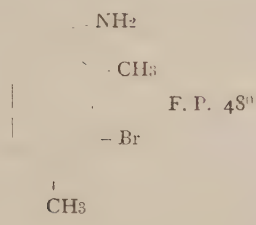
Da es uns darum zu thun war, zu untersuchen, ob diese Base dasselbe Phenol gäbe, wie die eben beschriebene, so wurde diesmal nicht auf die vielleicht nebenhergehende Indazolbildung geachtet. Dasselbe gilt von den folgenden Basen dieses Abschnittes.

10 gr. bei 99—100° schmelzendes m-Brom-m-xylidin werden in 100 gr. Schwefelsäure und 110 gr. Wasser gelöst und mit 25 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit der beim Abkühlen gebildete Sulfatbrei diazotiert, wobei sich fast alles löst. Man filtriert und verdünnt auf $^3/_4$ l. Dann erwärmt man langsam am Rückflusskühler, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein bräunliches Öl abscheidet. Zuletzt erhitzt man längere Zeit zum Sieden, destilliert dann das Bromxylenol mit den Wasserdämpfen ab. Es geht als weisse, nadelförmige Krystalle über, während eine geringe Quantität einer braunen Schmiere zurückbleibt. Das Bromxylenol krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom F. P. 72°. Die Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0,1865 gr. Substanz lieferten 0,1726 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 O Br$:
39,38% Br.	39,80% Br.

Demnach ist das Genz'sche Bromxylidin mit dem sym. m-Brom-m-xylidin identisch.

Verhalten des vic. m-Brom-m-Xylidins.



1,4 gr. der Base werden in 20 gr. Schwefelsäure und 50 gr. Wasser gelöst und mit 3,5 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit der Sulfatbrei diazotiert. Man verkocht die auf 200 cm^3 verdünnte Diazolösung am Rückflusskühler. Das Phenol wird hierauf mit den Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es als hellgelbes Öl, teilweise auch als weisse Krystalle übergeht. Man extrahiert mit Äther, trocknet denselben und lässt ihn verdunsten. Das Phenol hinterbleibt als gelbe, verfilzte Nadelmasse, welche beim Abpressen heller wird und bei 68° schmilzt. Nochmals aus Äther krystallisiert erhält man daraus hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 68°. Zufolge der Brombestimmung lieferten 0,2017 gr. Substanz 0,1872 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 O Br$:
39,49% Br.	39,80% Br.

Verhalten des aus Xylidinsulfat erhaltenen Bromxylidins.

(F. P. 48°.)

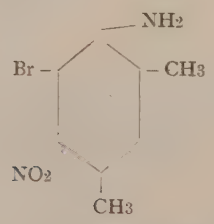
10 gr. der Base werden in 55 gr. Schwefelsäure und 40 gr. Wasser gelöst und mit 25 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Die auf ca. $^1/_2$ l. verdünnte Diazolösung wird am Rückflusskühler verkocht und dann das Phenol mit den Wasserdämpfen abgetrieben; dasselbe geht als gelbliches Öl über, das nur zu einem geringen Teile nadelförmig erstarrt. Man extra-

hiert mit Äther und friert den ätherischen Rückstand in einer Kältemischung aus. Es erstarrt nicht alles, und beim Abpressen zwischen Filtrierpapier hinterbleibt nur eine geringe Menge eines gelblichen, nadelförmigen Produktes vom F. P. 43°. Eine mit diesem Produkte angestellte Brombestimmung ergab für 0,2789 gr. Substanz 0,2625 gr. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 O Br$:
40,05 % Br.	39,80 % Br.

In Anbetracht der grossen Menge eines Öles, welches wahrscheinlich mit dem von Jacobson[1]) beschriebenen und von Gurwitsch[2]) beobachteten identisch ist, neben einem festen Bromxylenol müssen wir annehmen, dass das durch Bromieren von salzsaurem oder schwefelsaurem m-Xylidin erhaltene Bromxylidin vom F. P. 48° ein Gemisch zweier Isomeren ist; jedoch wäre es wünschenswert und zugleich sehr interessant, das Studium dieser Verbindung nochmals aufzunehmen. Das flüssige Brom-m-xylenol kann nur noch das Ortho-Derivat sein.

12) Verhalten des Brom-m-nitro-m-Xylidins.



F. P. 66—67°.

Die Darstellung dieses Körpers wurde schon weiter oben des Näheren beschrieben.

---

[1]) Ber. XI—25.

[2]) Dissertation; S. 30.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. der Base werden in 40 gr. Wasser und 32 gr. Schwefelsäure gelöst und mit 4,1 cm^3 2 1 n-Natriumnitrit diazotiert, wobei der weisse Sulfatbrei sich klar löst. Man fügt noch 50 gr. Wasser hinzu und erwärmt langsam. Die Lösung färbt sich bald bräunlich, dann rötlich und scheidet endlich einen braunroten Niederschlag ab, der sich beständig verstärkt. Nach etwa 2½ Stunden ist der Versuch beendet und misst der ausgeschiedene Stickstoff bei 20° und 747 mm. 53 cm^3 = 26,06% der Base.

2) 2 gr. der Base werden in 30 gr. Wasser und 20 gr. Schwefelsäure gelöst und der weisse, beim Abkühlen gebildete Krystallbrei wie eben diazotiert. Man verdünnt auf 150 cm^3. Es bildet sich beim Anwärmen bald ein voluminöser, rötlichbrauner Niederschlag. Der entwickelte Stickstoff misst bei 18° und 745 mm. 66,6 cm^3 = 32,98% der Base.

Die Produkte beider Versuche werden alkalisch gemacht und filtriert, wobei ein brauner Rückstand erhalten wird, welcher 3,75 gr. wiegt und um 150° schmilzt. Das rötlich-braune Filtrat gibt beim Ansäuern einen gelb-braunen Niederschlag, dessen Mutterlauge ausgeäthert wird. Der Niederschlag schmilzt bei 242° und wiegt 0,28 gr. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr., ist schmierig und wird nicht weiter berücksichtigt. Nehmen wir die Hälfte davon als Indazol an, so ist die Ausbeute an Indazol 0,33 gr. = 7,9% der Base.

Der braune Filterrückstand wird in Benzol gelöst und hinterbleibt beim Verdunsten als halbfeste Schmiere.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 2 gr. der Base werden wie eben diazotiert und die Lösung auf etwa 250 cm^3 verdünnt und mit 56 gr. Natriumacetat versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst rötlich und scheidet bald einen roten Niederschlag ab, der beständig zu-

nimmt und bei Siedetemperatur etwas zusammensintert. Der entwickelte Stickstoff misst bei 19° und 746 mm. 68 cm^3 = 33,55% der Base.

2) 2 gr. der Base liefern unter denselben Bedingungen wie eben bei 19° und 746 mm. 69,5 cm^3 Stickstoff = 34,3% der Base.

Die Produkte beider Versuche werden alkalisch gemacht und filtriert. Der Filterrückstand ist tiefrotbraun (dunkler als der in schwefelsaurer Lösung erhaltene) und wiegt etwas weniger als 3,8 gr. Das rotbraune Filtrat gibt beim Ansäuern einen graugelben Niederschlag. Die Lösung wird ausgeäthert. Der graugelbe Indazolniederschlag wiegt etwas mehr als 0,1 gr. und schmilzt bei 244°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,1 gr. Ausbeute: Indazol 0,15 gr. = 3,58% der Base.

C. In neutraler Lösung.

1) 2 gr. der Base werden wie eben diazotiert und die Diazolösung auf etwa 150 cm^3 verdünnt; dann versetzt man sie mit einer Lösung von 60 gr. Soda in 100 gr. Wasser. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der beim Anwärmen sich dunkler färbt und beim Kochen zu einer schwarzbraunen Masse zusammenbackt, während gleichzeitig die anfangs farblose Lösung allmählich dunkelbraun wird. Der Stickstoff, der sich entwickelt, misst bei 20° und 739 mm. 85,5 cm^3 = 41,56% der Base.

2) 2 gr. der Base werden wie eben diazotiert und verkocht und liefern bei 19° und 744 mm. 93 cm^3 = 45,86% der Base.

Die mit je 20 cm^3 konzentrierter Natronlauge versetzten Produkte werden filtriert. Der braune Filterrückstand wiegt 3,03 gr. und schmilzt um 145°. Das rotbraune Filtrat wird angesäuert und gibt 0,47 gr. eines gelbbraunen Niederschlages, der um 155° schmilzt, also neben Indazol jedenfalls grössere Mengen Phenol enthält. Der ätherische Rückstand des Fil-

trates wiegt 0,3 gr., ist schön gelb und krystallinisch und von den vorhergehenden ganz verschieden. Er zieht sich bei 190° unter Dunkelfärbung zusammen, ohne jedoch unter 250° vollständig zu schmelzen. Er löst sich in Alkalien mit rotgelber Farbe. Nehmen wir die Hälfte desselben als Indazol an, so ist die Ausbeute 0,62 gr. Indazol = 14,82% der Base.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Indazol - Produkte geben, einmal aus verdünntem Alkohol krystallisiert, ein nicht scharf bei 198° schmelzendes, bräunliches Produkt, dessen Brombestimmung ein schlechtes Resultat lieferte, aber wegen Mangels an Substanz nicht wiederholt werden konnte.

13) Darstellung der Nitro-o-Xylidine.

a) Nitrierung des o-Xylols.

Die Nitrierung des o-Xylols wurde nach Nœlting und Forel[1]) ausgeführt. In 100 gr. o-Xylol, welche sich in einer Kältemischung befinden, tropft man ein Gemisch von 100 gr. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,42 und 200 gr. konzentrierter Schwefelsäure ein; die Operation wird so geleitet, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Da aber das Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch sich nicht mit dem o-Xylol mischt, so ist es wesentlich, während der ganzen Operation sehr stark mit einer Turbine zu rühren, weshalb die Nitrierung, um Verluste durch Herausspritzen zu vermeiden, am besten in grossen, weithalsigen Flaschen vorgenommen wird. In dieser Weise ausgeführt geht die Nitrierung ganz glatt vor sich und konnten wir so bis ½ kg. o-Xylol auf einmal nitrieren. Das Nitrierungsprodukt bildet eine braune Emulsion, welche in Wasser gegossen wird; man trennt das ölige Gemisch der beiden Nitro-o-xylole ab. Zur Darstellung

[1]) Ber. XVIII — 2680.

der o-Xylidine ist das so erhaltene Produkt rein genug, da die gebildeten Nitroxylenole in der alkalischen Lösung des reduzierten Gemisches bleiben, während die Xylidine mit den Wasserdämpfen übergehen. 100 gr. o-Xylol liefern 140 gr. rohes Nitroxylolgemisch; die Ausbeute ist also nahezu theoretisch.

b) Reduktion des Gemisches.

150 gr. desselben werden in 720 gr. 50-prozentiger Essigsäure suspendiert und dazu portionenweise in wachsenden Mengen 660 gr. 60-prozentiger Zinkstaub zugefügt. Die Reaktion verläuft unter bedeutender Erwärmung, weshalb man beständig umschüttelt und unter der Pumpe abkühlt. Ist aller Zinkstaub eingetragen, so vervollständigt man die Reduktion durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Dann macht man alkalisch und destilliert die Xylidine mit den Wasserdämpfen ab. Es geht ein farbloses Öl über, das sich am Lichte bald violett färbt. Man trennt ab und extrahiert die Flüssigkeit mit Äther. Aus 150 gr. Nitrogemisch erhält man so ca. 109—110 gr. Xylidin-Gemisch. Ab und zu ist jedoch die Ausbeute bedeutend schlechter, ohne dass festgegestellt werden konnte, woher dies rührt.

c) Trennung der o-Xylidine.

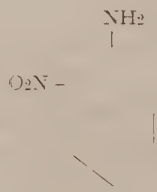
Das so erhaltene Basengemisch wird durch Erhitzen mit dem 3-fachen Volumen Eisessig durch Kochen am Steigrohr in die Acetylverbindung übergeführt. Die Operation dauert sehr lange, und noch nach 15-stündigem Kochen ist freie Base nachweisbar. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich daher 1 Mol. Acetanhydrid hinzuzufügen, wodurch die Reaktion in 6 Stunden zu Ende geführt werden kann. Man giesst in Wasser, wobei die Acetylderivate bei Anwendung von Acetanhydrid sich zunächst ölig abscheiden, um nach längerer oder kürzerer Zeit zu erstarren; man filtriert und trocknet. Das getrocknete Produkt wird aus Benzol krystalli-

siert. Nach 3-maligem Krystallisieren erhält man in der Regel ein in weissen Nadeln krystallisierendes Produkt vom F. P. 134°, welches also das von Nœlting und Forel beschriebene benachbarte Acet-o-xylid darstellt. Aus 1 kg. o-Xylol erhält man so ca. 150—170 gr. dieses Produktes.

d) Nitrierung des vic. Acet-o-Xylids.

8 gr. bei 134° schmelzendes Acet-o-xylid werden in 90 gr. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ein Gemisch von 4,5 gr. 63-prozentiger Salpetersäure und 40 gr. Schwefelsäure hinzutropfen gelassen, wobei man die Operation so leitet, dass die Temperatur unter 0° bleibt. Beim Giessen auf Eis scheiden sich die Nitro-acet-o-xylide als weisse, schmierige Masse ab, welche jedoch bald erstarrt. Zur Trennung wird das Produkt durch Kochen mit Salzsäure verseift, in Wasser gegossen und die Flüssigkeit unter Zusatz von Eis neutralisiert. Man filtriert. Nachdem eine Reihe von Versuchen, die isomeren Nitroxylidine durch Krystallisation oder an Hand der Basizität zu trennen, misslungen waren, versuchten wir folgende Methode, welche denn auch zum Ziele führte. Das Produkt der Nitrierung von 30 gr. Acet-xylid wird — ohne vorheriges Verseifen — in $^1/_2$ l. eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Wasser eingetragen und damit aufgekocht. Nach etwa 10 Minuten leitet man Wasserdampf ein. Es geht ein orangefarbenes Produkt über, aber sehr langsam. Man filtriert das Destillat und extrahiert das Filtrat mit einer geeigneten Menge Benzol und wiederholt dies beständig mit derselben Menge Benzol, bis dieselbe augenscheinlich gesättigt ist. Im Verlaufe einiger Tage, während welcher Zeit man täglich einige cm^3 konzentrierter Salzsäure zum Destillationsrückstand hinzufügt, erhält man so ca. 9 gr. eines orangefarbenen Produktes, welches sich durch seine Reaktionen als das o-Nitroderivat ausweist. Einmal aus Alkohol krystallisiert, schmilzt es bei 116—118°; 0,5 gr. desselben werden mit Zinnchlorür und Salzsäure redu-

ziert und nach dem Verdünnen das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Man filtriert und wäscht aus; Filtrat und Waschwässer werden zur Trockne verdampft und das resultierende Produkt in Eisessig gelöst; beim Kochen mit 1 Mol. Phenanthrenchinon während 4 Stunden und nachherigem Eingiessen in Wasser erhält man ein leicht gelbes Produkt, das, getrocknet und in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, die charakteristische Azinreaktion der o-Diamine zeigt. (Das Azin, einmal aus Eisessig krystallisiert, bildet schöne, gelbliche Nadeln.) Das Filtrat wird zur Verjagung der Essigsäure zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ganz wenig einer grauen Substanz. Man fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtriert von dem ungelösten Azinrest ab. Eine Probe des Filtrates, mit Natriumnitrit versetzt, gibt keine Reaktion, was auf die Abwesenheit von m-Diamin schliessen lässt. Eine andere Probe wird mit etwas Anilin und Eisenchlorid versetzt und erhitzt; es bildet sich kein Farbstoff, also enthält die Lösung auch kein p-Diamin, d. h. das zur Reduktion verwendete Produkt war das o-Nitro-derivat



Das o-Nitro-o-xylidin schmilzt konstant bei 116—118° und krystallisiert aus Alkohol in ziegelroten, rautenförmigen Täfelchen.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,1500 gr. Substanz gaben 0,0840 gr. Wasser und 0,3192 gr. Kohlensäure.

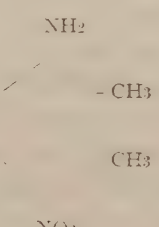
0,1973 gr. Substanz gaben bei 20° und 747 mm. 29,2 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} N_2 O_2$:
58,03% C.	57,83% C.
6,22% H.	6,02% H.
16,63% N.	16,86% N.

Macht man nun den Destillationsrückstand mit Ammoniak alkalisch und destilliert wieder mit Wasserdampf, so gehen einige gelbe Nädelchen über, deren Reduktionsprodukt (Zinnchlorür und Salzsäure) sich auf Zusatz von Natriumnitrit bräunt; das so erhaltene Produkt färbt tannierte Baumwolle braun. Die gelben Nadeln scheinen also m-Derivat zu sein, enthalten aber jedenfalls noch o- und p-Derivat, da sie roh bei 80° schmelzen, während der Schmelzpunkt durch einmaliges Umkrystallisieren auf 110° steigt. Im Verlaufe einiger Tage erhält man so 4 gr. dieses Produktes. Weiter unten werden wir noch auf dasselbe zu sprechen kommen.

Der Destillationsrückstand besteht aus einem braunen Öle, das in der Kälte erstarrt, während gleichzeitig aus der wässerigen Lösung sich gelbe Krystalle abscheiden. Man filtriert und krystallisiert aus Alkohol um. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in bräunlich gelben Warzen oder Krusten vom Schmelzpunkt 110°. Es charakterisiert sich als p-Nitro-o-xylidin. 0,2 gr. desselben werden wie eben reduziert und mit Phenanthrenchinon erhitzt; nach einer halben Stunde erhält man eine tiefviolette Lösung, welche beim Verdünnen einen gelben, in Natriumbisulfit vollständig löslichen Niederschlag gibt, der also Phenanthrenchinon ist, d. h. das Produkt enthält kein o-Diamin; mit dem Filtrate können seiner dunklen Farbe wegen kaum noch Reaktionen angestellt werden. Daher wird es mit Kaliumbichromat behandelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es geht eine gelbe Lösung über, aus der das Chinon mit Äther extrahiert wird. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben Essigsäure und schöne, gelbe Nädelchen, die durch den Geruch sich als Chinon ausweisen. 0,2 gr. desselben Produktes werden wie eben redu-

ziert, und das noch stark Schwefelwasserstoff-haltige Filtrat gibt mit Eisenchlorid schon in der Kälte eine tiefrotviolette Färbung (Thiazinreaktion). Ein anderer Teil des stark eingedampften, von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates gibt, mit salzsaurem Anilin, Eisenchlorid und Kaliumbichromat erhitzt, eine charakteristische Safraninreaktion. Ohne Zusatz von salzsaurem Anilin erhält man bei der gleichen Reaktion keine Färbung, was die Abwesenheit von m-Diamin beweist, da es sonst mit dem p-Diamin reagieren müsste. Das bei 110° schmelzende Produkt ist also das p-Nitro-o-xylidin



Es krystallisiert aus Alkohol in gelbbräunlichen Krusten, welche konstant bei 110° schmelzen. Zufolge der Analyse gelangte man zu nachstehendem Resultat:

0,2362 gr. Substanz lieferten 0,1365 gr. Wasser und 0,5000 gr. Kohlensäure.

0,2311 gr. Substanz lieferten bei 24° und 746 mm. 35,9 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} N_2 O_2$:
57,72% C.	57,83% C.
6,43% H.	6,02% H.
17,08% N.	16,86% N.

Die Nitrierung des vic. Acet-o-Xylides liefert also, neben ca. 30% ortho- und ca. 13% meta-, noch etwa 55% para-Nitroderivat.

e) Nitrierung des vic. o-Xylidins.

44 gr. des durch Verseifen des vicinalen, bei 134° schmelzenden Acet-o-xylids erhaltenen Xylidins werden in dem 10 fachen Gewicht Schwefelsäure gelöst und mit einem Gemisch von 36,6 gr. 64 prozentiger Salpetersäure und 110 gr. Schwefelsäure unter 0° nitriert. Man giesst langsam auf Eis. Die Sulfate scheiden sich als gelber Brei aus. Man neutralisiert unter Zugabe von Eis mit Ammoniak und filtriert. Der Filterrückstand wird mit ca. 250 gr. Wasser und 250 gr. Salzsäure der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Man erhält nach 7 Tagen 14 gr. o-Nitro-derivat. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Hinzufügen von etwas Soda gehen im Verlaufe von weiteren 3 Wochen zirka 20 gr. eines gelben, bei 105° schmelzenden Produktes über. Eine Probe des Produktes wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert; man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen von Natriumnitrit rotbraun (Bismarckbraun), und die so erhaltene Flüssigkeit färbt Tannin braun. Wir haben es also hier mit dem m-Nitro-o-xylidin zu thun. Das Produkt schmilzt, einmal aus Alkohol krystallisiert, bei 108—110° und konstant bei 111 bis 112°. Es bildet aus Alkohol schöne, hellgelbe Nadeln. Die Analyse ergab:

0,2070 gr. Substanz lieferten 0,1172 gr. Wasser und 0,4396 gr. Kohlensäure.

0,2071 gr. Substanz lieferten bei 16° und 739 mm. 30,8 cm^3 N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_{10} N_2 O_2$:
57,91 % C.	57,83 % C.
6,28 % H.	6,02 % H.
16,85 % N.	16,86 % N.

Der Destillationsrückstand erwies sich als das p-Derivat. Es bilden sich also ca. 25 % ortho-, 33 % meta- und der Rest para-Nitroderivat.

Aus den Mutterlaugen der alkoholischen Krystallisation des m-Derivates erhält man eine zweite Krystallisation, welche bei 88° schmilzt, also zeigt, dass das erhaltene Rohprodukt ziemlich unrein ist.

Die äusseren Unterschiede der 3 Nitro-o-xylidine sind sehr charakteristisch. Das o-Derivat ist am stärksten gefärbt und zwar ziegelrot; es krystallisiert in rautenförmigen Tafeln; das p-Derivat ist gelb mit einem Stich ins bräunliche und krystallisiert in Krusten; das m-Derivat endlich ist am schwächsten gefärbt, nämlich hellgelb und krystallisiert in Nadeln. (Nœlting und Stöklin,[1]) welche das p-Nitro-o-xylidin und das o-Nitro-o-xylidin durch Nitrieren von vic. o-Xylidin erhalten hatten, geben die Schmelzpunkte derselben zu 113 bis 114° bezw. 64—65° an. Die Trennung der Isomeren, welche auf mechanischem Wege geschah, scheint also keine vollständige gewesen zu sein.)

Zur besseren Charakterisierung der Basen wurden dieselben in die Acetyl- und die Benzoylderivate übergeführt.

Die Acetylderivate wurden erhalten durch Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid während einer halben Stunde und Giessen in Wasser.

Das o-Nitracet-o-xylid schmilzt bei 160° und bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln. Die Stickstoffbestimmung mit 0,1353 gr. Substanz gab bei 21° und 746 mm 16,1 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{12} N_2 O_3$:
13,29% N.	13,46% N.

Das m-Derivat bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadeln vom F. P. 230—231°. Zufolge der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1181 gr. Substanz bei 24° und 752 mm. 14,6 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{12} N_2 O_3$:
13,71% N.	13,46% N.

[1]) Ber. XXIV. — 567.

Das p-Derivat bildet, aus Alkohol krystallisiert, schwach gelbliche Nadeln vom F. P. 149—150°. Zufolge der Stickstoffbestimmung lieferten 0,1968 gr. Substanz bei 22° und 745 mm. 24 cm^3.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{12} N_2 O_3$:
13,53% N.	13,46% N.

Die Benzoylderivate wurden dargestellt durch $^1/_2$ stündiges Digerieren von je 3 gr. der Basen in Benzollösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Sie sind sämtlich in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das o-Derivat bildet weisse Krystalle vom F. P. 177 bis 178°. Die Stickstoffbestimmung ergab mit 0,1485 gr. Substanz bei 20,5° und 750 mm. 13,7 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 O_3$:
10,38% N.	10,37% N.

Das m-Derivat ist ebenfalls weiss und schmilzt bei 227 bis 228°; 0,1387 gr. Substanz gaben bei 23° und 752 mm. 12,8 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 O_3$:
10,29% N.	10,37% N.

Das gelbliche p-Derivat schmilzt bei 208—209°; 0,1883 gr. Substanz lieferten bei 22,5° und 748 mm. 17,7 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 O_3$:
10,44% N.	10,37% N.

Beide p-Derivate sind also gelblich.

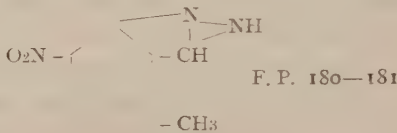
Stellt man die Benzoylderivate in alkoholischer Lösung dar, so erhält man Gemische derselben mit den Chlorhydraten. Beim p-Derivat erhielten wir ein solches, das bei 200° schmolz und dessen Stickstoffbestimmung ergab, dass es ein gleichmolekulares Gemenge beider Produkte ist.

0,1737 gr. Substanz lieferten bei 20° und 750 mm. 18,05 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{25}N_4O_5Cl$:
11,72% N.	11,86% N.

Das analoge o-Derivat verliert beim Trocknen Salzsäure unter Gelbfärbung.

14) 3-Methyl-6-Nitroindazol.



F. P. 180—181°

Die Überführung des o-Nitro-o-xylidins in das Indazol wurde in schwefelsaurer, essigsaurer und neutraler Lösung vollzogen.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. des o-Nitro-o-xylidins werden in 15 gr. Wasser und 22 gr. Schwefelsäure gelöst und der beim Abkühlen entstehende weisse Sulfatbrei mit 6,02 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Man filtriert von einem geringen Rest nicht diazotierter Base (0,3 gr.) ab und verdünnt die Lösung auf ca. 300 cm^3. Beim Anwärmen trübt sich die gelbe Flüssigkeit bald milchig, um allmählich schöne, gelbe Nadeln auszuscheiden. Beim Verkochen geht etwas Substanz mit den Wasserdämpfen in den Kaliapparat über, wo sich dieselbe durch Gelbfärbung der Kalilauge kenntlich macht. Es kann dies sowohl Phenol als auch Indazol sein. Der entwickelte Stickstoff misst bei 25° und 745 mm. 12.5 cm^3 = 4,74% der Base. Die Ausbeute an Indazol ist also nahezu quantitativ, da man annehmen kann, dass ein Teil des gemessenen Gases einmal Luft, dann aber auch Stickoxydul aus dem infolge der unvollständigen Diazotierung überschüssigen Natriumnitrit ist.

2) 2 gr. der Base konnten durch Lösen in 15 gr. Wasser und 20 gr. Schwefelsäure mit 6,02 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit vollständig diazotiert werden und lieferten unter denselben Erscheinungen wie eben bei 24° und 745 mm. 16,3 cm^3 N = 5,30% der Base. Danach scheinen sich also doch Spuren des o-Nitro-o-xylenols zu bilden.

Beide verkochten Lösungen werden kalt filtriert. Der Indazolrückstand wiegt nicht ganz 4 gr. und schmilzt bei 178°. Die Mutterlauge gibt an Äther noch 0,1 gr. eines grösstenteils aus Indazol bestehenden Produktes ab.

Ausbeute an Indazol nahezu theoretisch.

B. In essigsaurer Lösung.

2 gr. der Base werden in 20 gr. Wasser und 20 gr. Schwefelsäure gelöst und mit 6,02 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit vollständig diazotiert. Man verdünnt auf 400 cm^3 und gibt 55 gr. Natriumacetat hinzu und erwärmt allmählich. Es bildet sich bald ein voluminöser Niederschlag, der sich unter Bräunung allmählich zusammenballt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, lange Indazolnädelchen aus. Der entwickelte Stickstoff misst bei 25° und 744 mm. 79,5 cm^3 = 25,70% der Base.

Behandelt man das Produkt mit ausreichenden Mengen Alkali, so geht nach und nach alles in Lösung unter Bildung einer tiefvioletten Flüssigkeit, welche beim Ansäuern einen braunen Niederschlag gibt. Offenbar bildet sich hier ein Gemisch von p-Oxyazokörper und Indazol, der in Alkali ebenfalls löslich ist, aber schwerer als das Indazol und mit dunklerer Farbe. Da eine Trennung der beiden Substanzen im Rahmen dieser Arbeit als zwecklos erschien, so unterblieb dieselbe. Unter Annahme der Bildung des Oxyazokörpers entstehen also ca. 50% Indazol.

C. In neutraler Lösung.

2 gr. der Base werden in 23 gr. Schwefelsäure und 20 gr. Wasser gelöst und wie eben diazotiert; man verdünnt auf ca. 300 cm^3 und gibt wie gewöhnlich eine Lösung von 86

gr. Soda in 60 gr. Wasser hinzu, wobei ein schmutzigbrauner Niederschlag entsteht, der gegen Ende stetig zunimmt. Beim Erkalten scheiden sich ausserdem feine Nadeln aus der Lösung ab. Der entwickelte Stickstoff misst bei 23° und 746 mm. 60,5 cm^3 = 19,83% der Base. Das Produkt verhält sich wie das eben erhaltene; unter Annahme der Bildung des Oxyazokörpers werden also hier 60% der Base in Indazol verwandelt.

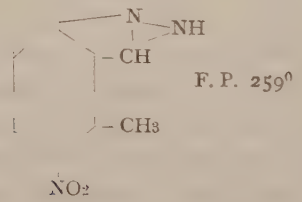
Das Indazol krystallisiert aus Alkohol in langen, prachtvollen, goldglänzenden Nadeln, welche konstant bei 180 bis 181° schmelzen. Es zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Nitroindazole.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1476 gr. Substanz lieferten bei 24,5° und 752 mm. 31,6 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_7 N_3 O_2$:
23,68% N.	23,72% N.

15) 3-Methyl-4-Nitroindazol.



Das Verhalten des p-Nitro-o-xylidins wurde in schwefelsaurer, essigsaurer und neutraler Lösung untersucht.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 2 gr. p-Nitro-o-xylidin werden in 10 gr. Schwefelsäure und 20 gr. Wasser gelöst und mit 6,02 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert, was ganz glatt vor sich geht. Man verdünnt

auf 400 cm^3 und wärmt langsam an. Es bildet sich bald eine gelbliche Trübung, die unter reichlicher Stickstoffentwicklung in ein bräunliches Öl übergeht. Zuletzt scheidet sich soviel Stickstoff ab, dass die Bestimmung aufgegeben werden musste. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, gelbe Nadeln ab.

2) 1 gr. der Base wird in 7 gr. Schwefelsäure und 10 gr. Wasser gelöst und wie gewöhnlich diazotiert. Man erhält unter denselben Erscheinungen wie eben bei 23° und 746 mm. 139,5 cm^3 Stickstoff = 91,45 % der Base.

Die Produkte beider Versuche werden zum Sieden erhitzt; es löst sich alles bis auf einen geringen braunen Ölrückstand; man filtriert heiss; beim Erkalten scheidet sich das Phenol in nahezu weissen Nadeln aus. Man filtriert und extrahiert die Mutterlauge mit Äther. Der Filterrückstand wiegt etwas mehr als 2,3 gr. und schmilzt bei 125—126°. Der ätherische Rückstand wiegt 0,3 gr.; Kohlensäure fällt aus seiner alkalischen Lösung successive Niederschläge, die bei 125 resp. 120° schmelzen, also aus Phenol bestehen. Das beim Erhitzen der Lösungen unlöslich gebliebene Öl enthält jedenfalls grösstenteils Phenol neben Unreinigkeiten.

Es bilden sich hier also neben ca. 90 % Phenol möglicherweise 10 % Indazol, die aber nicht isoliert werden konnten.

B. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. der Base wird wie eben diazotiert (9 gr. Schwefelsäure); man verdünnt auf ca. 400 cm^3 und fügt 27 gr. Natriumacetat hinzu. Der beim Anwärmen entstandene gelbe Niederschlag sintert beim Verkochen zu einer braunen Masse zusammen. Der entwickelte Stickstoff misst bei 22° und 748 mm. 81 cm^3 = 53,52 % der Base.

2) 1 gr. der Base liefert, wie unter 1) behandelt, bei 20° und 746 mm. 103,5 cm^3 Stickstoff, was 68,87 % der Base entspricht.

Beide Flüssigkeiten werden heiss filtriert. Im Filtrate scheiden sich schöne gelbe Nadeln aus. Der Filterrückstand wiegt 0,6 gr. und schmilzt gegen 160°; er enthält neben braunen Partieen gelbliche Krystalle, besteht also augenscheinlich aus Indazol und etwas Oxyazokörper. Man zieht ihn nochmals mit ca. 300 cm^3 siedenden Wassers aus, wobei sich alles bis auf eine geringe Menge brauner Schmiere löst, welch letztere vernachlässigt wird. Beim Erkalten erhält man aus der Lösung 0,4 gr. eines bei 240° schmelzenden Produktes in gelben Nadeln, welches also Indazol vorstellt. Die aus dem primitiven Filtrate ausgeschiedenen Nadeln wiegen 0,5 gr. und schmelzen bei 210°, sind also ein bedeutend unreineres Indazol. Beide Mutterlaugen werden ausgeäthert; der ätherische Rückstand enthält grösstenteils Phenol neben etwas Indazol und zwar fast die ganze Menge des gebildeten Phenoles. Er ist braun und wiegt 0,7 gr.

Ausbeute: Indazol 0,9 gr. = 42% der Base
Phenol 0,7 gr. = 35% » »

C. In neutraler Lösung.

1) 1 gr. der Base wird in 10 gr. Wasser und 5 gr. Schwefelsäure gelöst und wie hievor diazotiert. Man fügt dann eine Lösung von 15 gr. Soda in 50 gr. ausgekochtem Wasser zu der auf ca. 400 cm^3 verdünnten Diazolösung. Beim Anwärmen bildet sich unter schwacher Stickstoffentwicklung bald ein bräunlicher Niederschlag, der bis zu Ende zunimmt, ohne sich zu verändern. Der entwickelte Stickstoff misst bei 20° und 746 mm. 41,5 cm^3 = 27,61% der Base.

2) 1 gr. der Base gibt unter denselben Bedingungen wie eben bei 19° und 744 mm. 78 cm^3 Stickstoff = 52% der Base.

Die verschieden grosse Stickstoffmenge ist zweifelsohne das Resultat des verschieden schnellen Anwärmens; im zweiten Versuche erfolgte dasselbe nämlich schneller.

Die Produkte beider Versuche werden zusammen auf 2 l. verdünnt und siedend heiss filtriert. Nach dem Waschen mit heissem Wasser hinterbleibt ein braunes Produkt, das, bei mässiger Hitze getrocknet, 0,95 gr. wiegt und bei 150° schmilzt und unzweifelhaft den o-Oxyazokörper darstellt. Aus dem braunen Filtrate scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, mikroskopische Nädelchen ab, von denen abfiltriert wird. Die Mutterlauge wird ausgeäthert. Der Filterrückstand wiegt 0,6 gr. und schmilzt bei 240°, ist also Indazol. Der ätherische Rückstand wiegt 0,2 gr. Nehmen wir die Hälfte als Indazol an, so ist die Ausbeute: Indazol 0,7 gr. = 33 % der Base.

Das Indazol schmilzt, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, konstant bei 259°. Es bildet hellgelbe Nadeln von den allgemeinen Eigenschaften der Nitroindazole.

0,2331 gr. Substanz lieferten bei 17° und 739 mm. 49,5 cm^3 Stickstoff.

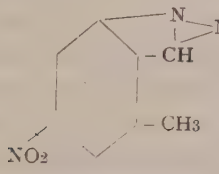
Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_7 N_3 O_2$:
23,95 % N.	23,72 % N.

Das Phenol krystallisiert aus Wasser in gelblichen Nadeln, welche konstant bei 125—126° schmelzen; mit Wasserdampf ist es nur wenig flüchtig.

0,1548 gr. Substanz gaben bei 17° und 741 mm. 11,3 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 NO_3$:
8,25 % N.	8,38 % N.

16) 3-Methyl-5-Nitroindazol.



F. P. 175°

Das Verhalten des m-Nitro-o-xylidins wurde ebenfalls in schwefelsaurer, essigsaurer und neutraler Lösung untersucht.

A. In schwefelsaurer Lösung.

1) 1 gr. der Base wird in 5 gr. Schwefelsäure und 75 gr. Wasser gelöst und mit 3,01 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit diazotiert. Die Diazotierung geht ganz glatt und schön. Beim Anwärmen entwickelt sich bald reichlich Stickstoff unter Abscheidung eines hellgelben, flockigen Niederschlags, der sich beim Verkochen fast ganz zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit löst. Der entwickelte Stickstoff misst bei 20° und 744 mm. 103 cm^3 = 68,35 % der Base.

2) 1 gr. der Base liefert unter denselben Umständen bei 20° und 744 mm. 105 cm^3 = 69,68 % der Base.

Beide Lösungen werden auf je $^1/_2$ l. verdünnt und kalt filtriert. Man erhält einen Filterrückstand, der hauptsächlich Indazol enthält, während der grösste Teil des Phenols in den Mutterlaugen bleibt und mit Äther ausgezogen wird. Der Indazolrückstand wiegt 1,1 gr. und schmilzt bei 160°. Der ätherische Rückstand wiegt 1 gr. und ist braun. Beim Aufarbeiten ging derselbe jedoch durch einen Unfall ganz verloren, sodass das reine Phenol nicht isoliert werden konnte.

Ausbeute: Indazol 1 gr. = 46,5 % der Base.
Phenol 1 gr. = 50 % „ „

B. In essigsaurer Lösung.

1) 1 gr. der Base wird wie eben diazotiert und die klare Diazolösung auf ca. 300 cm^3 verdünnt. Dieselbe färbt sich beim Hinzufügen von 15 gr. Natriumacetat gelb, trübt sich bald, um endlich einen braungelben flockigen Niederschlag abzuscheiden. Derselbe vermehrt sich bis zu Ende stetig. Der entwickelte Stickstoff wurde nicht gemessen.

2) 1 gr. der Base liefert, wie eben behandelt, bei 18° und 742 mm. 25,2 cm^3 Stickstoff = 16,83 % der Base.

Beim Erkalten scheiden beide Lösungen gelbliche Nädelchen ab. Man filtriert kalt zusammen. Der Filterrückstand

wiegt ca. 1,9 gr. und schmilzt bei 171°, ist also ein ziemlich reines Indazol. Der ätherische Rückstand des Filtrates wiegt etwas mehr als 0,1 gr. und enthält noch Indazol.

Ausbeute: Indazol 1,9 gr. = 89% der Base.

C. In neutraler Lösung.

1 gr. wird wie gewöhnlich diazotiert und die Diazolösung auf 400 cm^3 verdünnt; man lässt dann zu derselben 15 gr. Soda, in 50 gr. Wasser gelöst, zutropfen. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der bis zu Ende stetig zunimmt und beim Kochen sich teilweise löst, teilweise zu einer braunen Schmiere zusammenschmilzt. Der entwickelte Stickstoff misst bei 15° und 742 mm 47,1 cm^3 = 31,92% der Base.

Man verdünnt auf ½ l. und filtriert heiss; auf dem Filter bleibt ein wenig braune Schmiere, die nicht mehr berücksichtigt wird. Das hellbraune Filtrat scheidet beim Erkalten 0,3 gr. eines bräunlichen, bei 172° schmelzenden Produktes aus, das also ziemlich reines Indazol ist. Der ätherische Rückstand des Filtrates wiegt nicht ganz 0,2 gr.; nehmen wir die Hälfte als Indazol an, so ist die Ausbeute an Indazol 0,4 gr. = 37% der Base.

Das Indazol bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 175° und besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Nitroindazole.

Die Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat: 0,1104 gr. Substanz lieferten bei 17,5° und 738 mm. 23,2 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_3 H_7 N_3 O_2$:
23,61% N.	23,72% N.

II.

ÜBER EINIGE DERIVATE DES ACETOPHENONS.

Einleitung.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass das Methyl-phenyl-keton oder Acetophenon eine schlaferregende Wirkung auf den menschlichen Organismus ausübt, weshalb es auch in der Medizin eine relativ bedeutende Anwendung als Hypnotikum und zwar unter dem Namen «Hypnon» findet. Es war nun einerseits interessant zu untersuchen, ob das durch Reduktion des entsprechenden Nitro-aceto-phenons erhaltene m-Amido-acetophenon die günstigen Eigenschaften seines Stammkörpers noch behält oder nicht, und ob das erstere in erhöhtem oder vermindertem Massstabe der Fall ist. Anderseits drängte sich uns sofort die Frage auf, wie sich wohl das Acetyl-m-amido-acetophenon in physiologischer Hinsicht verhalten würde. Dies Produkt kann nämlich auch als ein Derivat des Acetanilids, dieses als Antipyretikum so wichtigen und unter dem Namen „Antifebrin" zu ausgedehntester Verwendung gelangten Heilmittels, aufgefasst werden. Werden sich nun bei Einführung der antipyretischen Acetylamidogruppe in das hypnotische Acetophenon die physiologischen Eigenschaften beider auf das resultierende Produkt übertragen und so einen Körper hervorbringen, der als nervenberuhigendes Heilmittel von einigem Werte sein könnte? Auf der anderen Seite wäre es ja auch möglich, dass nur der physiologische Charakter der einen der beiden medizinisch wirksamen Gruppen auf die Endsubstanz überginge, oder dass sich diese beiden Gruppen in ihrer Wirksamkeit beschränkten, oder endlich dass ihre Vereinigung gar einen medizinisch inerten Körper hervorbrächte. Diese Fragen schienen uns interessant genug, um die Darstellung des Acetylamido-acetophenons zu

veranlassen. Leider sind die physiologischen Untersuchungen über dies Produkt noch nicht abgeschlossen, sodass es uns bis jetzt unmöglich ist, etwas über die Resultate derselben anzugeben. Es lag nun ferner nahe, das Acetylamidoacetophenon daraufhin zu untersuchen, ob sein Oxim in zwei stereoisomeren Formen besteht oder nicht. Dies wäre a priori möglich, wenn schon das Acetophenon-oxim selbst nur in einer Modifikation erhalten worden ist, da durch die Einführung der Acetylamidogruppe das relative Gewicht der einen Seite bedeutend vermehrt wird. Allerdings muss erwähnt werden, dass bis jetzt noch keine stereoisomeren Oxime der Acetophenonreihe bekannt geworden sind. Wir stellten daher genanntes Oxim dar, konnten aber nur ein isomeres finden. Dasselbe gilt für das Oxim des Dimethyl-amidoacetophenons; beide Oxime kommen also nur in einer stereoisomeren Form vor. Das eben genannte Dimethyl-amidoacetophenon schien uns gleich von vornherein ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ortho-amido-acetophenons zu sein oder doch wenigstens eines Derivates desselben, ein Grund mehr, das Studium desselben aufzunehmen. Als Dimethyl-amidokörper müsste es nämlich unter dem Einfluss von salpetriger Säure ein dimethyliertes Chinonoximimidchlorid, ähnlich dem salzsauren Nitrosodimethylanilin, bilden, welches seinerseits durch Reduktion in ein Dimethyl-p-phenylendiamin überginge, das auch als ein Dimethylamido-derivat des Ortho-Amido-acetophenons aufgefasst werden kann und darum die Reaktionen desselben zeigen muss. Das Ortho-Amido-acetophenon seinerseits ist ein Körper, der jedenfalls für Kondensationen von sehr grossem Interesse sein muss.

Beim Versuch der Darstellung des oben genannten Chinonoximimides beobachteten wir die merkwürdige Thatsache, dass in unserem Falle die Wirkung der salpetrigen Säure nicht eine nitrosierende, wie beim Dimethylanilin, sondern eine nitrierende ist, wie dieselbe schon in vielen Fällen konstatiert werden konnte. So erhielten z. B. Wurster und

Scheibe [1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom-dimethyl-anilin das p-Nitrodimethylanilin unter Eliminierung der Bromgruppe. E. Koch [2]) beobachtete ferner die Bildung von Nitrokörpern neben Nitrosaminen bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf tertiäre Amine mit besetzter Para-Stellung; neuerdings hat A. Pinnow [3]) die Versuche E. Koch's wiederholt und vervollständigt. Noch ganz kürzlich haben auch Hæussermann und Bauer [4]) unter ähnlichen Bedingungen nitrierte Derivate des Triphenylamins erhalten. Endlich hat R. Stœrmer [5]) die Reaktion auch auf sekundäre Amine mit Erfolg angewendet und zu erklären gesucht.

In unserem Falle scheint der in Ortho-Stellung zur eintretenden Gruppe stehende Acetylrest die Bildung des Chinonoxims zu verhindern, sodass also nur eine nitrierende Wirkung stattfindet. Damit ist der bequeme Weg zur Darstellung des o-Amido-acetophenons gezeigt.

Die zum Zwecke der Ausführung von Kondensationsreaktionen versuchte Darstellung des dem Amido-acetophenon entsprechenden Hydrazins gelang nicht; es scheint sich dasselbe zu kondensieren; dagegen wurde seine ursprüngliche Bildung durch die Existenz der Benzylidenverbindung erwiesen.

Wir gehen nun zur Beschreibung der praktischen Darstellung der genannten Körper über.

---

[1]) Ber. XII, 1816.
[2]) Ber. XX, 2459.
[3]) Ber. XXXI, 2982.
[4]) Ber. XXXI, 2987.
[5]) Ber. XXXI, 2523.

Experimentelles.

1) m-Nitro-acetophenon.

F. P. 80—81°.

Nachdem schon Buchka [1]) das Nitroacetophenon durch Nitrieren von Acetophenon erhalten hatte, lehrte es Gevekoht [2]) in einer umständlichen Weise aus m-Nitrobenzoylchlorid darstellen. Wir benutzten die Bildung des m-Nitroacetophenons beim Nitrieren von Acetophenon, arbeiteten aber in einem Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure, eine Methode, die nach Nœlting und Collin [3]) die Bildung von m-Derivaten begünstigt. Das angewendete Verfahren sei daher im folgenden in Kürze beschrieben.

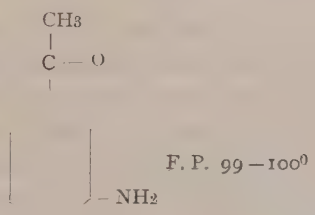
Man löst 1 Mol. Acetophenon in 5 oder besser 6 Teilen (Volumteilen) konzentrierter reiner Schwefelsäure und kühlt im Kältegemisch die etwas erwärmte Lösung ab. Dann lässt man unter Umrühren mit der Turbine langsam ein Gemisch von 1 Mol. Salpetersäure von 65 % und 3 Volumteilen Schwefelsäure zutropfen. Die Operation ist so zu leiten, dass während der ganzen Reaktionsdauer die Temperatur nicht

[1]) Ber X, 1714.
[2]) Ann. 221, 334.
[3]) Ber. XVII, 261 & ff.

über 5° steigt, besser aber unter 0° bleibt, widrigenfalls man das Nitro-acetophenon als braunes Öl erhält, das dann bei der Reduktion ein ganz dunkles, schmieriges Amidoprodukt gibt, mit dem nicht viel mehr angefangen werden kann. Nach beendeter Operation giesst man das Reaktionsgemisch vorsichtig auf soviel Eis, dass am Schlusse noch eine ziemliche Quantität davon übrig ist. Das gebildete Nitro-acetophenon scheidet sich unter diesen Umständen, und wenn obige Temperaturgrenze genau innegehalten war, in rein weissen Krystallflöckchen ab. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser gewaschen und gut abgesaugt, wobei sie sich schwach rosa färben, welche Farbe aber beim Trocknen auf Thontellern wieder verschwindet. Zu dieser Darstellung wurden je 24 gr. Acetophenon und 20 gr. 65 prozentiger Salpetersäure genommen, und wurden so Quantitäten Nitroprodukt erzielt, die sehr nahe um 27 gr. herum schwankten. Die Ausbeute ist also ca. 80% der Theorie. Es ist nicht ratsam, grössere Mengen Acetophenon auf einmal in Arbeit zu nehmen; doch konnten bis zu 50 gr. davon in einer Operation mit ziemlich guter Ausbeute nitriert werden.

Das Nitro-acetophenon wurde durch Verdunstenlassen seiner verdünnten ätherischen Lösung in grossen, cm.-langen, prismatischen Krystallen erhalten, die bei 80—81° schmolzen, sich also als rein erwiesen.

2) m-Amido-acetophenon.



Hunnius[1]) hatte das m-Amido-acetophenon durch Reduktion von m-Nitro-acetophenonbromür mit Zink und Salzsäure erhalten. Engler[2]) stellte dasselbe durch Reduktion von m-Nitro-acetophenon mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung dar. Wir haben dieses letztere Verfahren ein wenig modifiziert, indem wir als Reduktionsmittel Zinnchlorür anwandten.

1 Mol. m-Nitro-acetophenon wird in Alkohol gelöst und diese Lösung allmählich unter etwas Wasserkühlung in eine Lösung von 3 Mol. Zinnchlorür in dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure eingetragen. Hierauf wird solange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, als eine Probe der Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid noch einen Niederschlag gibt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man die Flüssigkeit in eine Schale und verdampft auf dem Wasserbade den Alkohol, wobei nach einiger Zeit sich eine Zinnchlorid-Doppelverbindung krystallinisch abscheidet, die jedoch so feinverteilt ist, dass sie einen nicht filtrierbaren Teig bildet. Daher wird die Masse in einen Kolben gespült und mit Wasser in Lösung gebracht. Hierauf wird solange Natronlauge zugegeben, bis der zunächst entstandene weisse Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit nur noch gelbbraune Öltröpfchen enthält. Die letzteren erstarren beim Abkühlen zu kugeligen Aggregaten, von denen sehr leicht abgesaugt werden kann, obschon die Flüssigkeit stark alkalisch ist; das rohe Produkt wird gewaschen und hat eine hellgelbe bis dunkelbraune Farbe.

Die Mutterlauge kann noch mit Äther extrahiert werden, jedoch wurden selbst bei 5 maligem Extrahieren aus dem ätherischen Auszug nur ganz kleine Mengen eines schmierigen Produktes isoliert.

Nach dieser Methode wurden aus je 32 gr. Nitro-acetophenon durchschnittlich je 25 gr. Amido-acetophenon erhalten,

[1]) Ber. X, 2009.
[2]) Ber. XI, 932.

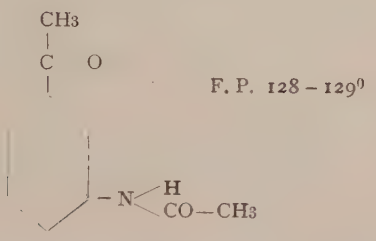
indem zur Reduktion je 129 gr. Zinnchlorür + 2 aq. und dasselbe Gewicht konzentrierter Salzsäure verwendet wurden. Die Ausbeute erreicht also ca. 96% der Theorie.

Das rohe Produkt wurde zur Reinigung mit etwa $^1/_2$ l. Wasser (auf 25 gr.) zum Sieden erhitzt, wobei es schmilzt, und dann soviel Alkohol zugegeben, bis sich alles gelöst hatte. Hierauf wurde kurze Zeit mit etwas Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Amido-acetophenon in schönen, hellgelben, messingglänzenden, schuppenartigen Blättchen heraus, die, mehrmals umkrystallisiert, bei 99—100° schmolzen, während Engler den Schmelzpunkt zu 92—93° angibt.

Bei der Stickstoff-Bestimmung lieferten 0,1893 gr. Substanz bei 19° und 751 mm. 17,3 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_8 H_9 N O$:
10,37% N.	10,37% N.

3) Acetyl-m-amido-acetophenon.



Zur Darstellung seines Acetylderivates wurde rohes m-Amido-acetophenon verwendet. 10 gr. davon wurden in Eisessig gelöst und mit 15 gr. Acetanhydrid am Kühlrohr etwa $^1/_2$ Stunde zu mässigem Sieden erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Acetanhydrid und der Eisessig im Vacuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterbleibt eine graubraune Krystallmasse, welche an den Wänden des Ballons

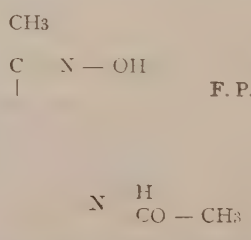
festhaftet, aber beim Erwärmen mit Wasser sich leicht loslöst und zerkleinert werden kann. Diese Masse wird mit Wasser zum Sieden erhitzt und dann Alkohol zugegeben bis zur völligen Lösung. Hierauf wird mit Tierkohle während einiger Zeit gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Acetyl-m-amido-acetophenon in kleinen, rein weissen Kryställchen ab, die, mehrmals umkrystallisiert, konstant bei 128—129° schmolzen. Man erhält so ca. 7 gr. eines reinen Produktes, was einer Ausbeute von 54% entspricht.

Das Produkt kann auch erhalten werden durch 6-stündiges Erhitzen von Amido-acetophenon mit 3 Tl. Eisessig am Steigrohr, Giessen in Wasser und einmaliges Krystallisieren aus Alkohol.

0,1180 gr. Substanz lieferten bei 22,5° und 746 mm. 8,25 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:
7.75% N.	7,90% N.

4) Acetyl-m-amido-acetophenon-oxim.



F. P. 192—194°

5 gr. reines Acetyl-amido-acetophenon werden in Alkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Hierauf werden $2^1/_2$ gr. Hydroxylamin-Chlorhydrat, was einen kleinen Überschuss bedeutet, in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Sodalösung alkalisch gemacht. Diese Hydroxylaminlösung wird dann der alkoholischen Amido-acetophenon-Lösung zugefügt und eine etwaige Trübung mit Alkohol

wieder gelöst. Das Ganze wird dann ca. 4 Stunden wohl verkorkt stehen gelassen und zwar in der Kälte. Hierauf erhitzt man noch eine weitere Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wird dann in eine Schale gegossen und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei sich ein weisses Öl ausscheidet, das nach einigem Stehen in der Kälte zu warzenförmigen Krystallaggregaten erstarrt, welche filtriert, gewaschen und getrocknet werden. Man erhält so 5 gr. Acetyl-m-amido-acetophenon-oxim, was eine Ausbeute von 92,6 % bedeutet.

Die krystallinische Masse wurde hierauf mehrmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich das Acetyl-amido-acetophenon-oxim in kettenförmig aneinander gereihten Krystallen abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Tierkohle schmolz das Produkt bei 192—194°.

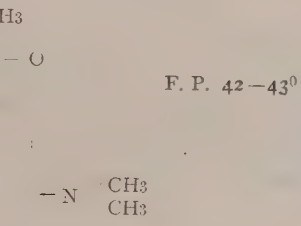
Das Oxim wurde einer genauen fraktionnierten Krystallisation unterworfen, jedoch ohne dass ein stereoisomeres Oxim gefunden werden konnte. Ebensowenig konnte in den Mutterlaugen ein Produkt von anderem Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

Der Stickstoff-Bestimmung zufolge ist das oben beschriebene Produkt das angesprochene Oxim.

0,1566 gr. Substanz gaben bei 20,5° und 749 mm. 20,4 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{12} N_2 O_2$:
14,64 % N.	14,58 % N.

5) Dimethyl-m-amido-acetophenon.



F. P. 42—43°

Reines m-Amido-acetophenon wird in trockenem Äther gelöst und ein Strom trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das ausgeschiedene Amido-acetophenon-Chlorhydrat wird filtriert und getrocknet. 10 gr. davon werden in ein Einschmelzrohr gebracht und mit überschüssigem Methylalkohol während 4 Stunden auf 170—200° erhitzt. Das Rohr wird dann vorsichtig nach dem Erkalten geöffnet und etwa 1 Stunde stehen gelassen, bis der enorme Druck (Chlormethyl), der sich regelmässig im Rohr befindet, etwas nachgelassen hat. Das Rohr wird dann entleert und nach Zusatz von Wasser der überschüssige Methylalkohol verdampft. Die rückständige Lösung wird alkalisch gemacht und die alkalische Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt eine braune Flüssigkeit, welche im Vacuum destilliert wird. Sie siedet bei 151—152° bei einem Druck von 15 mm. Quecksilber. Das Destillat ist hellgelb und riecht schwach nach Campher. Man erhält so 5 gr. Dimethyl-amido-acetophenon. Die Ausbeute ist also gleich 87,1 %.

Zur Reinigung wird das Produkt nochmals destilliert und siedet bei 148° bei einem Druck von 13 mm. Quecksilber. Das Destillat erstarrt nach einigen Tagen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche, durch Abpressen von etwas Öl befreit, bei 42—43° schmilzt.

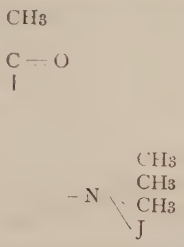
Die Stickstoff-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2910 gr. Substanz lieferten bei 21° und 747 mm. 22,5 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$:
8,64 % N.	8,58 % N.

Dasselbe Produkt wurde erhalten durch zweistündiges Erhitzen von 1 Mol. Amido-acetophenon in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 150° und Behandeln des Produktes wie eben beschrieben.

6) Trimethyl-m-acetophenylammonium-jodid.



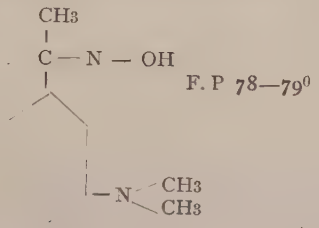
F. P. 200—201°

Bei Anwendung eines Überschusses von Jodmethyl bei der am Schlusse von Nr. 5) erwähnten Reaktion erhielten wir weisse Krystalle, welche, aus Wasser umkrystallisiert, bei 200—201° schmelzen und das Trimethyl-m-acetophenyl-ammonium-jodid darstellen; dasselbe bildet, aus Wasser krystallisiert, breite, weisse Krystalltafeln, deren wässerige Lösung mit Silbernitrat einen gelblichen Jodsilberniederschlag gibt.

Bei der Stickstoff-Bestimmung lieferten 0,2257 gr. Substanz bei 21,5° und 747 mm. 9,15 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{16}NJO$:
4,52% N.	4,59% N.

7) Dimethyl-m-amido-acetophenon-oxim.



F. P 78—79°

4 gr. Dimethyl-m-amido-acetophenon werden in Alkohol gelöst und dazu eine alkalisch gemachte Lösung von 2 gr. salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig kaltem Wasser zugegeben. Eine etwa entstandene Trübung wird mit Alkohol wieder gelöst und das Gemisch einige Stunden in gut ver-

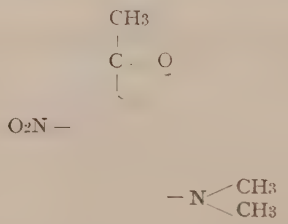
schlossener Flasche in der Kälte stehen gelassen und dann etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Hierauf wird die Flüssigkeit in eine Schale gegossen und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, das nach einigem Stehen in der Kälte zu warzenförmigen Krystallklümpchen erstarrt; man filtriert, wäscht, trocknet und erhält $3^1/_2$ gr. Dimethyl-m-amido-acetophenon-oxim; Ausbeute: 81,4% der Theorie. Das rohe Produkt wurde aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle krystallisiert, wobei es in wenigen Minuten in schönen, weissen Nädelchen anschiesst, welche konstant bei 78—79° schmelzen.

Bei der Stickstoff-Bestimmung lieferten 0,1821 gr. Substanz bei 21,5° und 749 mm. 25,7 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$:
15,79% N.	15,73% N.

Auch hier konnte kein stereoisomeres Oxim isoliert werden.

8) o-Nitro-m-dimethylamido-acetophenon.



F. P. 149—150°

5 gr. bei 42—43° schmelzendes Dimethyl-m-amido-acetophenon werden in 10 gr. Salzsäure und 50 gr. Wasser gelöst und in einer Kältemischung gekühlt; dann lässt man unter Umrühren eine Lösung von 2,5 gr. (kleiner Überschuss) Natriumnitrit in 10 gr. Wasser eintropfen. Es bildet sich sofort eine gelbe Haut über der Flüssigkeit, welche nach und nach in einen voluminösen, gelben Schaum übergeht. Filtriert man,

nachdem alles Nitrit eingebracht ist, so überzieht sich das Filtrat sofort wieder mit einer gelben Haut, welche beim Durchsaugen von Luft wieder einem reichlichen Schaum Platz macht. Nach etwa 2 Stunden filtriert man nochmals, und jetzt trübt sich das Filtrat an der Luft nicht mehr.

Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um; das Produkt schmilzt konstant bei 149—150° und bildet schöne, centimeterlange, gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich sind.

Das Verhalten bei der Darstellung hatte schon vermuten lassen, dass der Körper ein Nitroprodukt sei und nicht ein Analogon des salzsauren Nitrosodimethylanilins, wie ursprünglich hätte angenommen werden können; die folgenden Reaktionen bestätigten diese Vermutung:

Das Produkt ist in konzentrierter Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, was sich mit den Eigenschaften eines Chinonoximimidchlorides nicht vertragen würde.

Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag; also kann der Körper kein Chlorhydrat sein, worauf seine gelbe Farbe schliessen liesse.

Die wässerige Lösung, mit Natronlauge versetzt, bleibt gelb; Äther extrahiert daraus den ursprünglichen Körper, der also kein Chinonoxim ist.

Erhitzt man das Produkt mit etwas o-Toluidin, so löst es sich ohne Farbenänderung auf, und beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure fällt wieder der primitive Körper aus, d. h. es gehen ihm die Eigenschaften des salzsauren Nitrosodimethylanilins ab.

Der Körper gibt die Liebermann'sche Reaktion nicht, ist also kein Nitrosoprodukt.

Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung, welche auf Zusatz eines Tropfens Natrium-

nitrit bräunlich wird und mit alkalischem β-Naphtol eine braunrote, unlösliche Kupplung gibt.

Die Stickstoff-Bestimmung mit 0,1422 gr. Substanz ergab bei 15° und 723 mm. 17,4 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$:
13,62% N.	13,46% N.

9) Reduktion des Diazo-acetophenons.

1) 10 gr. Amidoacetophenon werden in 15 gr. konzentrierter Salzsäure und 70 gr. Wasser gelöst und mit 36,2 cm^3 $^2/_1$ n-Natriumnitrit unter Umrühren bei 0° diazotiert. Die Diazoflüssigkeit wird in eine kalte Lösung von 34 gr. Zinnchlorür in 40 gr. Salzsäure eingetragen, wobei ein braungelber Niederschlag entsteht. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen eine weitere Menge Produkt; dasselbe färbt sich beim Trocknen etwas dunkler und ist getrocknet in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

2) 10 gr. Amidoacetophenon werden wie unter 1) diazotiert. Zur Diazolösung fügt man eine Lösung von neutralem Natriumsulfit, bereitet durch Versetzen von 40 gr. käuflichem Natriumbisulfit mit 15 gr. gewöhnlicher konzentrierter Natronlauge. Man fügt etwas Essigsäure hinzu und Zinkstaub im Überschuss, worauf man unter häufigem Umrühren erwärmt. Nach einstündigem Erhitzen filtriert man heiss. Beim Erkalten fällt nichts aus. Beim Alkalischmachen mit Ammoniak erhält man einen gelben Niederschlag; man filtriert und trocknet; das Produkt ist in verdünnter Salzsäure zum Teil löslich, wobei ein rötlicher Rückstand bleibt; in Alkohol, Eisessig und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es nicht vollständig löslich. Die filtrierte Lösung in verdünnter Salzsäure gibt, mit etwas Benzaldehyd versetzt, eine gelbe Ausscheidung eines bei 150° schmelzenden Produktes (Benzylidenverbindung).

Fällt man aus derselben salzsauren Lösung das Produkt durch Zusatz von Ammoniak oder Natriumsulfit, so erhält

man ein gelbes Produkt, das beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure wiederum einen rötlichen Rückstand hinterlässt.

3) 5 gr. Amidoacetophenon werden wie unter 1) diazotiert und die Diazoverbindung in das Sulfonat übergeführt und letzteres durch $2^1/_2$-stündiges Digerieren in der Kälte mit überschüssigem Zinkstaub und etwas Essigsäure reduziert. Zur reduzierten Lösung fügt man $^1/_2$ Volumen konzentrierter Salzsäure; nach 5-tägigem Stehen scheidet sich ein rotgelber Niederschlag ab, welcher bei 280° noch nicht schmilzt, bei 250° aber schon schwarz zu werden beginnt. Die filtrierte Flüssigkeit gibt mit Ammoniak einen gelben Niederschlag vom F. P. 165—175°, der dieselben Eigenschaften zeigt wie der oben beschriebene.

4) Ein ebenso ausgeführter Versuch, wobei nur — statt $^1/_2$ Volumen Salzsäure — einige cm^3 davon zur reduzierten Diazosulfonatlösung hinzugesetzt wurden, lieferte nach einigen Tagen gleichfalls das rote Produkt.

Dies alles lässt vermuten, dass das ursprünglich gebildete und in der verdünnten salzsauren Lösung noch enthaltene Produkt wirklich das Hydrazin ist, welches sich aber unter dem Einfluss der verdünnten Säuren in das rote Produkt verwandelt. Diese Umwandlung scheint auch spontan vor sich zu gehen, da das aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällte gelbe Produkt, das jedenfalls grössere Mengen des gesuchten Hydrazins enthält, durch längeres Liegen an der Luft braun und in Salzsäure unlöslich wird. Dass unter diesen Umständen an eine Isolierung des reinen Hydrazins nicht zu denken war, liegt auf der Hand.

Das rote Produkt ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in heissem Phenol mit brauner Farbe. Beim Erkalten der filtrierten Lösung erstarrt alles und hinterbleibt beim Hinwegwaschen des Phenols mit Alkohol ein graubraunes Krystallmehl, das bei mehrmaligem Wiederholen dieser Operation unter Zusatz von Tierkohle etwas heller wird. Das so erhaltene bräunlich-graue Produkt wird beim Trocknen

im Toluolbad etwas dunkler. Es hinterlässt beim Verbrennen 0,13% Asche, in welcher weder Schwefel noch Chlor nachgewiesen werden konnte.

Drei Stickstoffbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0,1949 gr. Substanz lieferten bei 20° und 746 mm. 29,1 cm^3 Stickstoff = 16,76% N.

2) 0,1965 gr. Substanz lieferten bei 21° und 745 mm. 30,1 cm^3 Stickstoff = 17,08% N.

3) 0,1975 gr. Substanz lieferten bei 20° und 746 mm. 30,4 cm^3 Stickstoff = 17,27% N.

Die Verbrennungen ergaben:

1) 0,1946 gr. Substanz lieferten 0,1162 gr. Wasser und 0,4897 gr. Kohlensäure = 6,63% H bezw. 68,63% C.

2) 0,2191 gr. Substanz lieferten 0,1394 gr. Wasser und 0,5666 gr. Kohlensäure = 7,07% H bezw. 70,52% C.

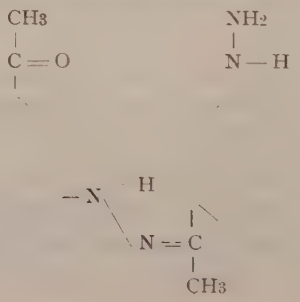
Analysen eines einige Monate alten Produktes ergaben ein Mehr an C um 1—2%, ferner ca. 5% H und nur ca. 9% N.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Phenollösung zeigte für:

1) 0,1140 gr. Substanz in 14,660 gr. Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,205°, was einem Molekulargewicht von 289 entspricht;

2) 0,1560 gr. Substanz in 14,740 gr. Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,265°, woraus sich das Molekulargewicht zu 304 berechnet.

Alle diese Daten stimmen am besten auf folgende Formel:

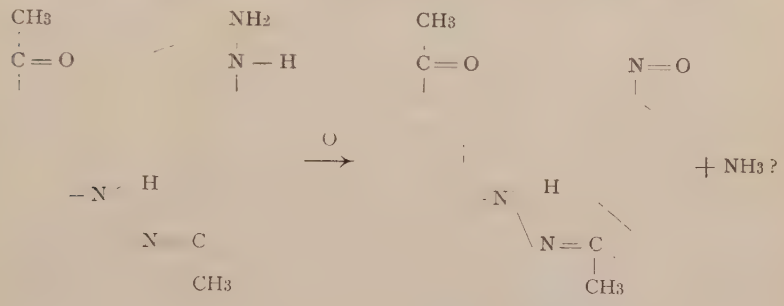


Für dieselbe berechnet sich nämlich:

Molekulargewicht 282

C = 68,08%
H = 6,38%
N = 19,85%

Den gefundenen Zahlen zufolge scheint eine Zersetzung stattzufinden, deren Richtung folgende Formel veranschaulicht:



10) Benzylidenverbindung des Hydrazino-acetophenons.

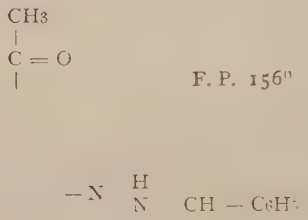
Um die ursprüngliche Bildung des Hydrazins bei der unter 9) beschriebenen Reduktion des Diazo-acetophenons zu beweisen, stellten wir seine Benzylidenverbindung dar.

10 gr. Amidoacetophenon werden wie unter 9) — 3 — diazotiert und reduziert. Die Flüssigkeit wird dann mit etwas Salzsäure versetzt und ca. 8 gr. Benzaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung hinzugefügt. Man schüttelt während zwei Stunden im Scheidetrichter gut durch, wobei sich bald ein schöner, gelber Niederschlag in hübschen Krystallen abscheidet. Man lässt über Nacht stehen und filtriert dann. Das Produkt krystallisiert aus Alkohol in schönen, glänzenden, gelben Blättchen vom F. P. 156°. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet es Benzaldehyd ab und liefert den oben erwähnten roten Körper.

Bei der Stickstoff-Bestimmung erhielten wir aus 0,1506 gr. Substanz bei 21° und 744 mm. 15,8 cm^3 Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:
11,68% N.	11,76% N.

Der Körper stellt also die gesuchte Benzylidenverbindung von der Formel:



F. P. 156°

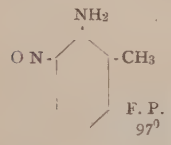
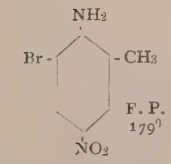
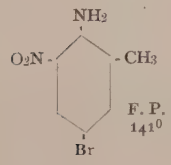
dar.

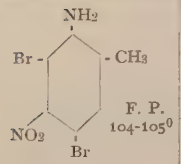
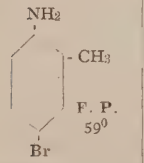
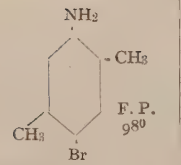
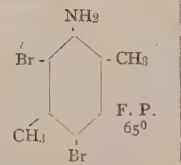
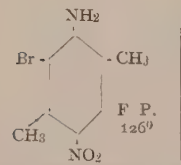
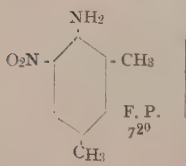
Zusammenfassung.

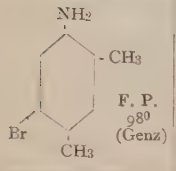
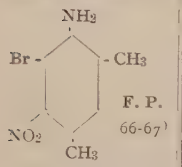
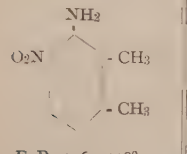
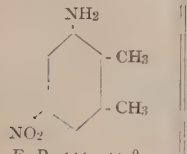
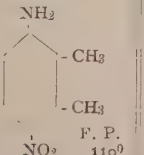
I. Teil.

Die im Verlaufe der das Studium der Indazolbildung betreffenden Arbeit auf das Verhalten ihrer Diazo untersuchten Basen ergeben sich aus der folgenden Tabelle; die Zersetzungsrichtung genannter Diazokörper unter den verschiedenen Bedingungen ist aus den beigesetzten Prozentzahlen ersichtlich. Resultate anderer Bearbeiter sind in Klammern beigefügt.

(NB. Im ganzen ersten Teil wurde für Nomenclatur und Formulierung die NH_2-Gruppe in 1 angenommen.)

Basen	F. P. des Indazols	Verhalten in		
		mineralsaurer Lösung	essigs. Lösung	neutraler Lösg.
	183–184°	(Lorber: fast quantitativ Indazol)	60—70% Indazol	ca. 70% Indazol
	256°	(Epstein: 85% Indazol, 15% Cresol)	85% Indazol, 6% Cresol	Spuren Indazol
	218°	(Epstein: 95% Indazol, 5% Cresol)	90% Indazol, 10% Cresol	5% Indazol, 6% Cresol

Basen	F. P. des Indazols	Verhalten in		
		mineralsaurer Lösung	essigs. Lösung	neutraler Lösg.
	254–255°	nahezu quantitativ Indazol	90% Indazol, 10% Cresol	kein Indazol
	—	100% Cresol	kein Indazol	kein Indazol
	—	(Epstein: 100% Xylenol)	65% Xylenol, kein Indazol	kein Indazol
	—	(Epstein: 100% Xylenol)	35% Xylenol	kein Indazol
	273°	Indazol 40%, Xylenol 60%	ca. 75% Indazol, 24% Xylenol	ca. 4% Indazol
	192,5°	ca. 40% Indazol	ca. 24% Indazol	23% Indazol

Basen	F. P. des Indazols	Verhalten in		
		mineralsaurer Lösung	essigs. Lösung	neutraler Lösg.
 F. P. 98° (Genz)	60—61° (Gurwitsch ?)	(Gurwitsch: 40% Indazol)	kein Indazol, 75% Xylenol	kein Indazol
 F. P. 66-67°	—	7,9% Indazol	4% Indazol	ca. 15% Indazol
 F. P. 116 – 118°	180—181°	theoretisch Indazol	ca 50% Indazol	60% Indazol
 F. P. 111—112°	175°	46% Indazol, 50% Xylenol	89% Indazol	37% Indazol
 F. P. 110°	259°	90% Xylenol (10% Indazol?)	42% Indazol, 35% Xylenol	33% Indazol

Die in diesem Teil der Arbeit beschriebenen neuen Körper sind die folgenden:

1)	Das	6-Nitro-Indazol	F. P. 183–184°
2)	»	Dibrom-m-nitro-o-Toluidin	F. P. 104–105°
3)	»	Dibrom-5-nitro-Indazol	F. P. 254–255°
4)	»	m-Brom-m-Xylidin	F. P. 99–100°
5)	»	vic. 1-Nitro-3-brom-2-4-m-Xylol	F. P. 56– 57°
6)	»	vic. m-Brom-m-Xylidin	F. P. 48°
7)	»	Brom-m-nitro-m-Xylidin	F. P. 66– 67°
8)	»	m-Brom-m-Xylenol (OH = 1, CH_3 = 2,4, Br = 5)	F. P. 72°
9)	»	m-Brom-m-Xylenol (OH = 1, CH_3 = 2,4, Br = 3)	F. P. 68°
10)	»	vic. o-Nitro-o-Xylidin	F. P. 116–118°
11)	»	vic. p-Nitro-o-Xylidin	F. P. 110°
12)	»	m-Nitro-o-Xylidin	F. P. 111–112°
13)	»	o-Nitracet-o-Xylid	F P. 160°
14)	»	vic. p-Nitracet-o-Xylid	F. P. 149–150°
15)	»	m-Nitracet-o-Xylid	F. P. 230–231°
16)	»	Benzoyl-o-nitro-o-Xylid	F. P. 177–178°
17)	»	Benzoyl-p-nitro-o-Xylid	F. P. 208–209°
18)	»	Benzoyl-m-nitro-o-Xylid	F. P. 227–228°
19)	»	3-Methyl-6-nitro-Indazol	F. P. 180–181°
20)	»	3-Methyl-4-nitro-Indazol	F. P. 259°
21)	»	p-Nitro-o-Xylenol (OH = 1, CH_3 = 2,3, NO_2 = 4)	F. P. 126°
22)	»	3-Methyl-5-nitro-Indazol	F. P. 175°

II. Teil.

Die im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebenen Derivate des Acetophenons sind die folgenden:

(N. B. Für Nomenclatur und Formulierung ist die Gruppe -CO-CH_3 in 1 gedacht)

1)	Das	Acetyl-m-amido-Acetophenon	F. P. 128–129°
2)	»	Acetyl-m-amido-Acetophenon-oxim	F. P. 192–194°
3)	»	Dimethyl-m-amido-Acetophenon	F. P. 42– 43°
4)	»	Trimethyl-m-Acetophenyl-ammonium-jodid	F. P. 200–201°
5)	»	Dimethyl-m-amido-Acetophenon-oxim	F. P. 78– 79°
6)	»	o-Nitro-m-Dimethyl-amido-Acetophenon	F. P. 149–150°
7)	»	Benzyliden-hydrazino-Acetophenon	F. P. 156°